

mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$ , welche den Werth  $\frac{v_1 t_1 + v_2 t_2}{t_1 + t_2}$  hat, aus unserer Gleichung:

$$v = a + b \left( \frac{N}{t} \right) + c \left( \frac{N}{t} \right)^2$$

zu berechnen.

Diese Rechnung gibt aber ein fehlerhaftes Resultat. Denn es ist der Annahme nach richtig:

$$v_1 = a + b \left( \frac{N_1}{t_1} \right) + c \left( \frac{N_1}{t_1} \right)^2, \quad v_2 = a + b \left( \frac{N_2}{t_2} \right) + c \left( \frac{N_2}{t_2} \right)^2,$$

also:

$$\bar{v} = \frac{v_1 t_1 + v_2 t_2}{t_1 + t_2} = a + b \left( \frac{N}{t} \right) + c \left( \frac{N_1^2}{t_1} + \frac{N_2^2}{t_2} \right),$$

wie man leicht durch Substitution von  $N$  für  $N_1 + N_2$  und von  $t$  für  $t_1 + t_2$  erhält. Der Unterschied zwischen dem wahren Werthe ( $\bar{v}$ ) der mittleren Geschwindigkeit und dem berechneten ( $v$ ) kann auf die Form gebracht werden:

$$\bar{v} - v = c \cdot \frac{t_1 t_2}{t^2} \left( \frac{N_1}{t_1} - \frac{N_2}{t_2} \right)^2,$$

woraus sich die Richtigkeit der obigen Behauptung ergibt. Denn der Fehler verschwindet nur, wenn  $c$  Null oder die Geschwindigkeit constant ist  $\left( \frac{N_1}{t_1} = \frac{N_2}{t_2} \right)$ . Ausserdem ist der Fehler um so grösser, je grösser die Schwankung der Geschwindigkeit ist, da mit dieser die Differenz der Umdrehungszahlen  $\frac{N_1}{t_1}$  und  $\frac{N_2}{t_2}$  wächst.

2. Da die Windgeschwindigkeiten sich nicht plötzlich, sondern stetig ändern, die Aenderung der Rotationsgeschwindigkeit aber sich zur Aenderung der Windgeschwindigkeit wie die Wirkung zur Ursache verhält, so muss ferner die nach Abzug des Widerstandes übriggebliebene wirksame Kraft im Verhältniss zur Masse des Rades so gross sein, dass selbst bei fortwährend steigender Windgeschwindigkeit das Instrument nicht wesentlich zurückbleibt, und zugleich muss bei abnehmender Geschwindigkeit, die Däm-

pfung hinreichen, ein merkliches Ueberlaufen der vorhandenen Rotationsgeschwindigkeit zu verhindern.

3. Obwohl die Verwendung des Flügel-Anemometers zur Messung von Geschwindigkeiten der freien Atmosphäre nicht ausgeschlossen ist, wenn man nur dafür sorgt, dass es durch die Windfahne dem Winde entgegengedreht wird, so wird es doch seine hauptsächlichste Anwendung zu Geschwindigkeitsmessungen in Röhren oder Canälen finden. Dabei müssen wir verlangen, dass wenigstens die mittlere Geschwindigkeit der Strömung durch Einführung des Anemometers nicht merklich geändert werde. Dieser Forderung wird um so mehr genügt, je kleiner die Projection des Instrumentes auf eine zur Drehungsaxe senkrechte Ebene ist. Es muss also jede Verminderung der Dimensionen des Instrumentes, welche seinen übrigen guten Eigenschaften, wie Haltbarkeit, Empfindlichkeit u. s. f. keinen Eintrag thut, als eine Verbesserung angesehen werden. Es bleibt dann immer noch übrig, zu ermitteln, wie sich die mittlere Geschwindigkeit im Querschnitt des Rohres zu der vom Anemometer gemessenen verhält.

II. Geschichtliches. Obwohl die Anwendung von Flügel-Anemometern<sup>1)</sup> bis auf Christian Wolf (1743) zurückgeführt werden kann, und die Construction schon durch Woltman (1790) grosse Vollkommenheit erreicht hatte, so kann doch den älteren mittelst des Flügel-Anemometers erhaltenen Versuchsergebnissen deshalb wenig Bedeutung beigemessen werden, weil der Zusammenhang zwischen der Windgeschwindigkeit und der Rotationsgeschwindigkeit des Flügelrades nicht durch Versuche erprobt wurde, sondern durch theoretische Speculation ermittelt werden sollte, deren Grundlagen bekanntlich heute noch nicht hinreichend gesichert sind.

Das Verdienst, eine empirische Aichungsmethode erfunden zu haben, gebührt Combes.<sup>2)</sup> Die Construction

1) Nach Gehler, physik. Wörterbuch X. p. 2146 ff.

2) Annales des mines (3) XIII. p. 103. 1838.



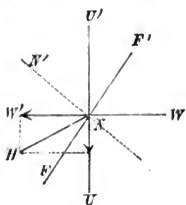
seines Anemometers ist von der des Woltman'schen Flügels nicht wesentlich verschieden. Der Durchmesser des Flügelrades beträgt 7,5 cm, die vier Schaufeln sind von Glimmer, der bei geringem Gewichte grosse Steifigkeit besitzt. Die Axe ist mit einer Schraube ohne Ende versehen, in welche ein erstes Rädchen von 100 Zähnen eingreift, das seine Umdrehungen auf ein zweites, durch einen Sperrkegel gehaltenes, mit Zifferblatt versehenes Rad überträgt. Ausserdem ist eine Hemmung vorgesehen, welche vom Beobachter zu beliebiger Zeit in das Rad eingeschoben oder zurückgezogen werden kann.

Die Aichung seines Anemometers führt Combes in folgender Weise aus: er befestigt das Instrument an dem einen Ende eines drehbaren, ungefähr 1 m langen Armes und schwingt es so gegen ruhende Luft im Kreise herum, in der Voraussetzung, dass es dabei ebenso viel Umdrehungen mache, wie wenn der Wind mit der Peripheriegeschwindigkeit des Radmittelpunktes gegen das ruhende Anemometer wehe. Bei Geschwindigkeiten von 0,287 bis 4,633 m erhält Combes 13 Beobachtungsergebnisse, welche sich recht gut durch eine lineare Formel darstellen lassen, deren Constanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme ermittelt sind.

Ausserdem sucht Combes auch durch eine theoretische Betrachtung nachzuweisen, dass die Windgeschwindigkeit mittelst einer linearen Gleichung mit der Rotationsgeschwindigkeit seines Instrumentes zusammenhänge.

Nach seiner Annahme ist der resultirende Druck, welchen die bewegte Schaufel erfährt, so zu berechnen, als ob die Schaufel fest stünde und auf ihrer Rückseite keine Einwirkung erführe, während auf ihrer Vorderseite der Wind mit einer Geschwindigkeit ankommt, welche aus seiner wirklichen und der der Schaufelgeschwindigkeit entgegengesetzt gleichen Geschwindigkeit durch Parallelogramm-Construction combinirt wird. Es sei  $FF'$  die

Projection einer Schaufel, wie sie von einem, in der Richtung der Speiche, nach der Nabe  $N$  hin blickenden Auge



gesehen wird,  $NN'$  die Normale der Schaufel,  $WW'$  die Richtung des Windes,  $UU'$  die Richtung der Bewegung des Schaufelmittelpunktes. Ist dann  $NW'$  der Windgeschwindigkeit ( $v$ ),  $NU$  der Schaufelgeschwindigkeit ( $u$ ) proportional, so ist durch  $NH$  die

von Combes vermeinte „relative Windgeschwindigkeit“ dargestellt.

$NH$  wird dann auf die Normale  $NN'$  projicirt und liefert in dieser Richtung die Componente:  $v \cos \varphi - u \sin \varphi$ .

Dem Quadrate dieser Componente setzt Combes den Druck proportional, welchen der Wind in der Richtung der Normale übt. Ausserdem wird er noch der Fläche  $f$  qm der Schaufeln und der Masse  $\frac{\delta}{g}$  eines Cubikmeters Luft proportional gesetzt, so dass der Normaldruck mit Hinzufügung der (nach Borda gleich  $\frac{1}{2}$  angenommenen) Erfahrungsconstante dargestellt wird durch:

$$\frac{1}{2} \frac{\delta f}{g} (v \cos \varphi - u \sin \varphi)^2.$$

Um die Wirkung dieses Druckes in der Richtung der Bewegung zu erhalten, ist die vorstehende Grösse mit  $\sin \varphi$  zu multipliciren. Endlich wird das Drehungsmoment dieser Kraft durch Multiplication derselben mit einem Arme  $\rho$  gefunden, der von der Mitte der Axe bis zum Mittelpunkte der Schaufelfläche reicht.

Indem Combes dieses Moment dem Momente  $Rr$  der Reibung gleichsetzt, erhält er die Gleichung:

$$v = u \operatorname{tg} \varphi + \sqrt{\frac{2 R r g}{\delta f \rho \sin \varphi \cos^2 \varphi}}.$$

Da  $u$  mit der Anzahl ( $n$ ) der in der Secunde gemachten Umdrehungen in der Beziehung  $u = 2 \rho \pi n$  steht, so

ist  $v$  von der Form  $a + bn$ , und die wichtigste ( $b$ ) der beiden Constanten könnte demnach leicht durch Rechnung aus den Dimensionen des Instrumentes und dem Winkel  $\varphi$ , welchen die Schaufelnormale mit der Windrichtung bildet, abgeleitet werden.

Combes leitet aus den oben erwähnten 13 Versuchen für  $b$  den Werth 0,0916 ab, misst  $2 \rho \pi = 0,16493$  m, berechnet aus diesen beiden Zahlen  $\frac{b}{2 \rho \pi} = \operatorname{tg} \varphi = 0,5554$ , woraus  $\varphi = 29^{\circ} 3'$  folgt, und bemerkt zu diesem Resultat, dass seine Schaufelnormale in der That nahezu diesen Winkel mit der Richtung der Axe gebildet habe.

Trotz dieser Uebereinstimmung liegt keine Nöthigung vor, der Theorie Combes' beizutreten, da sie von bloß formalen, durch keinen physikalischen Gedanken getragenen Voraussetzungen ausgeht, ja vielmehr die Wirklichkeit, in welcher dem beschleunigenden Drucke des Windes auf die Vorderfläche ausser der Reibung noch der Widerstand der Luft gegen die Rückseite der bewegten Schaufeln entgegenwirkt, von vornherein zu Gunsten einer Fiction aufgibt.

Nach Combes ist meines Wissens nur noch einmal über das Flügel-Anemometer verhandelt worden, und zwar von Morin gelegentlich einer Arbeit über die Lüftung eines Saales im Conservatoire des arts et des métiers, welche er 1855 der Pariser Akademie vorlegte. Er hatte dem Mechaniker B. Bianchi die Ansprüche, welchen ein von letzterem anzufertigendes Anemometer genügen sollte, in folgender Weise formulirt:

1. Das Instrument sollte benützt werden können, Geschwindigkeiten der Luft zwischen 0,40 oder 0,50 m bis zu 30 oder 40 m zu messen;
2. das mit Zeigern „à pointage“ versehene Zählwerk sollte auch bei den höchsten Geschwindigkeiten nicht vor 15 bis 30 Minuten ablaufen;
3. das Instrument sollte hinreichend klein sein, um in die Ventilationscanäle eingeführt zu werden und müsste in jede beliebige Richtung gebracht werden können.

Ueber die Ausführung erfahren wir zunächst, dass sie Morin's Ansprüchen genügt hat. Ausserdem geht aus der etwas aphoristischen Beschreibung hervor, dass statt der Combes'schen Hemmung eine Vorrichtung, das Zählwerk in das laufende Rad einzuschalten, angebracht war. Geschieht diese Einschaltung ohne Störung, was ich für zufällig halte, so gewinnt man allerdings die Umdrehungen, welche bei Combes verloren gehen, während das eben erst ausgelöste Flügelrad sich der Windgeschwindigkeit anpasst; aber dieser Gewinn ist für bedeutungslos zu halten, so lange die Zeitmessung den grossen Fehlern ausgesetzt bleibt, welche bei willkürlicher Bestimmung des Anfangs und Endes der Beobachtungszeit durch zwei verschiedene mechanische Manipulationen begangen werden. Beide Fehlerquellen verlieren übrigens ihren Einfluss um so mehr, je länger die Beobachtung fortgesetzt wird, und dürfen mit Rücksicht auf die überhaupt erreichbare Genauigkeit als eliminirt gelten, wenn die Beobachtungszeit 3—4 Minuten beträgt.

Demnach, und insbesondere nach der leidigen Erfahrung, dass mir mancher Versuch bei geringer Windgeschwindigkeit dadurch missglückt ist, dass durch Einschaltung des Zählwerks das Flügelrad gehemmt wurde, kann ich diese Neuerung nicht für eine wesentliche Verbesserung halten.

Bei der Prüfung, welcher der Civilingenieur V. Chéronnet das Instrument Bianchi's auf einem Combes'schen Rotationsapparat von 4 m Radius unterzog, ergab sich, dass bei Geschwindigkeiten zwischen 1,60 und 9,50 m und solchen zwischen 0,90 und 8,50 m die Punkte der Curven, durch welche die Windgeschwindigkeit mit der Umdrehungszahl zusammenhing, „très sensiblement“ auf einer Geraden lagen. Da ein detaillirter Nachweis für diese Behauptung nicht erbracht ist, so kann ihre Tragweite hier nicht hinreichend gewürdigt werden.

Die Instrumente, welche Neumann in Paris als Anémomètres de Combes verkauft, haben die Dimensionen

des von Combes construirten; hingegen ist in den von mir untersuchten der Winkel  $\varphi$ , welchen die Schaufelnormale mit der Axe bildet, noch erheblich kleiner als ihn Combes angibt und schwankt zwischen 19 und 21 Graden. Das Schaufelrad ist (wahrscheinlich zum Schutze) mit einem Ring umgeben, der gerade noch den Schaufeln selbst Raum zur Bewegung lässt, und statt der Hemmung ist eine Vorrichtung angebracht, mittelst welcher das Zählwerk eingeschaltet und ausgelöst werden kann.

Die Ausstellung wissenschaftlicher Instrumente in Kensington hat gezeigt, dass andere Mechaniker die Flügel-Anemometer verbessert haben, indem sie statt der Uebertragung durch Sperrkegel durchaus den stetigen Eingriff der Räder des Zählwerks anwenden und so die Empfindlichkeit des Instrumentes von der zufälligen Stellung des ersten Rades unabhängig machen.

III. Prüfung des Neumann'schen Anemometers. Als ich durch einige Unwahrscheinlichkeiten, welche sich nach der beigegebenen Formel eines Neumann'schen Anemometers berechneten, zur Prüfung dieser Formel veranlasst wurde, erhielt ich zunächst durch einen mit Hülfe einer Bohrmaschine improvisirten Rotationsapparat von 1 m Radius so abweichende Werthe der Constanten, dass ich, auch diesen Resultaten misstrauend, einen neuen Rotationsapparat<sup>1)</sup> von doppelt so grossen Dimensionen (2 m Radius) anfertigen liess, der mit einem von Siemens und Halske bezogenen doppelten Reliefschreiber so in Verbindung gesetzt wurde, dass sowohl die Zeit, in welcher das Anemometer einen Weg von je  $\pi$  Meter zurücklegte, als auch die Zeit, innerhalb deren es 5000

---

1) Der Apparat war in einem Zimmer von 10 m Länge und 7 m Tiefe so aufgestellt, dass das Ende des Armes bei der Drehung an zwei eine Fensternische begrenzende Mauerecken und an die Ecken zweier Schränke ziemlich nahe herankam. Diese Vorsprünge scheinen, wie aus dem Späteren hervorgeht, die Ausbildung eines ausgiebigen Mitwindes gestört zu haben.

Umdrehungen machte, auf dem laufenden Papierstreifen durch Stiche begrenzt wurde. Ausserdem bekam der Streifen zur Controle seiner Geschwindigkeit nach Verlauf von je  $\frac{3}{4}$  Secunden einen Stich durch ein stromschliessendes Pendel. Die Geschwindigkeit des Streifens betrug ca. 15 mm in der Secunde.

Mit diesem Apparat erhielt ich nahe das gleiche Resultat wie vorher, nämlich folgende zusammengehörige Werthe der Geschwindigkeit ( $v$ ) und Umdrehungszahl ( $n$ ) des erwähnten Neumann'schen Anemometers.

Beobachtet.		Berechnet.	Fehler in Metern.
$n$	( $v$ )	$v$	
4,36	0,52	0,64	+ 0,12
16,92	1,40	1,96	+ 0,56
55,34	4,03	5,99	+ 1,96

Die Rechnung ist mit der dem Instrumente beigegebenen Formel:

$$v = 0,18086 + 0,10506 n$$

ausgeführt. Sie gibt alle Geschwindigkeiten soviel zu gross, dass sie trotz ihrer zahlreichen Decimalstellen doch nicht als Resultat einer gründlichen Untersuchung gelten könnte<sup>1)</sup>.

In der Absicht, den Bezirk zu ermitteln, innerhalb dessen eine lineare Formel genügt, die Geschwindigkeit aus den Angaben der Neumann'schen Anemometerconstruction zu berechnen, wurde die in München angefertigte Copie eines solchen Instrumentes einer eingehenden Prüfung unterzogen, welche folgendes Resultat ergab:

1) Vgl. Gropius und Schmieden in Erbkam's Zeitschrift für Bauwesen, Jahrgang 25, 1875.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler in cm.	Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler in cm.
1	1,98	0,33	0,33	0	6	52,30	4,02	4,04	+ 2
2	4,78	0,51	0,53	+ 2	7	81,05	6,00	6,16	+ 16
3	8,70	0,81	0,83	+ 2	8	103,5	7,46	7,82	+ 36
4	15,90	1,38	1,36	- 2	9	128,2	9,01	9,64	+ 63
5	25,40	2,09	2,06	- 3	10	157,7	10,70	11,81	+ 111

Aus den ersten 6 Beobachtungen wurde die Formel  $v = 0,184 + 0,07377n$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme abgeleitet und dann zur Berechnung sämtlicher Beobachtungen verwendet.

Vorstehende Untersuchung führt für die Neumann'sche Construction einerseits zu dem gleichen Resultate, zu welchem Combes gelangte, nämlich dass innerhalb des Intervalls von  $\frac{1}{4}$  bis 4 m zur Berechnung der Geschwindigkeiten aus den Umdrehungszahlen eine lineare Formel hinreicht, wenn man Fehler von 2 bis 3 cm nicht achtet. Andererseits beweist sie, dass dieselbe Formel bei Berechnung höherer Geschwindigkeiten erheblich grössere Werthe gibt, als die Beobachtung.

Dabei bemerkt man leicht, dass der Mitwind zur Erklärung dieser Abweichung nicht herbeigezogen werden kann, da derselbe, wenn er Beobachtungsfehler verschuldet, solche von entgegengesetztem Vorzeichen hervorruft. Auch die zwischen  $\frac{1}{4}$  und 4 m hervortretenden Abweichungen sind im wesentlichen nicht als Beobachtungsfehler zu betrachten, sondern als charakteristische Merkmale der wahren Curve, welche sich um die Gerade  $v = a + bn$  herumwindet.

IV. Versuche mit einer neuen Construction. Meine eigenen Bemühungen waren zunächst darauf gerichtet, die Dimensionen des Combes'schen Anemometers zu vermindern, ohne die Vorzüge, welche es schon besitzt, zu schmälern. Dabei haben sich indessen sehr beachtens-

werthe Resultate hinsichtlich des Einflusses der Flügelstellung ergeben, welche zu weiteren wesentlichen Verbesserungen führen.

Die zu den Versuchen verwendeten Instrumente haben die Gestalt, welche Taf. I Fig. 5 in natürlicher Grösse zeigt. Jeder der 4 Flügel, welche aus Glimmer bestehen, hat 10 mm Länge in der Richtung des Radius und 15 mm Breite. Die Schwerpunkte der Rechtecke sind 15 mm von der Drehungsaxe entfernt. Das Zählwerk ist in der Weise eingeschaltet, dass in die endlose Schraube *s* ein mit 50 Zähnen versehenes horizontales Rädchen von 10 mm Durchmesser eingreift, welches die Bewegung durch einen unter der Deckplatte laufenden Siebener-Trieb auf ein grösseres Rad von 140 Zähnen überträgt. Auf der Axe des letzteren Rades sitzt der Zeiger, welcher demnach bei 1000 Umdrehungen des Flügelrades einmal über das Zifferblatt läuft.

Damit der Beginn und das Ende von 1000 Umdrehungen durch Schliessung eines galvanischen Stromes angezeigt werden könne, ist bei 5 ein Näpfchen von Ebonit in das Zifferblatt eingelassen, welches so construirt ist, dass der Quecksilbertropfen, den es enthält, bei keiner Stellung des Instruments herausfällt, wohl aber bei jeder Umdrehung einmal von einem am Zeiger angebrachten Stift berührt wird. Der beschriebene Contact schliesst eine Stromleitung, welche in die Klemmen *c*, *d* eingeführt ist. Da dieses ohne merkliche Hemmung des Zählwerks geschieht, ist die Möglichkeit der Registrirung grösserer Beobachtungreihen gegeben.

Die Versuche sind mittelst des oben beschriebenen Rotationsapparates in der Weise ausgeführt, dass bei den kleinsten Geschwindigkeiten von 0,25 bis 0,50 m nur derjenige Zeitpunkt galvanisch registrirt wurde, in welchem der Zeiger zum ersten Mal die Quecksilberkuppe berührte. Nach Zurücklegung eines Weges, der wohl nie weniger als 60 m betrug, wurde der Arm angehalten und die Anzahl der vom Flügelrade gemachten Umdrehungen auf dem Zifferblatt abgelesen. Bei den mittleren und grösseren



Geschwindigkeiten hingegen wurde fortgedreht, bis der Zeiger zum zweiten Mal den Strom schloss und somit gerade 1000 Umdrehungen vollendet waren. Jede Versuchsreihe ist in zwei Stunden vollständig durchgeführt worden, damit nicht Aenderungen in der Dichtigkeit der Luft die Zusammengehörigkeit der Resultate beeinträchtigten.

Versuchsergebnisse. 1. Als bei einem Instrumente, welches mit Nr. 1 bezeichnet werden mag, die Flügelnormale mit der Axe den kleinen Winkel ( $\varphi$ ) von  $11^\circ$  bildete, musste die Windgeschwindigkeit auf ca. 40 cm gesteigert werden, bis eine Reaction des Instrumentes erfolgte, es machte aber bereits 4 Umdrehungen in der Secunde, als die Geschwindigkeit 52 cm betrug, und 107 Umdrehungen bei 4,2 m Geschwindigkeit. Bei 9,7 m endlich wuchs die Zahl der Umdrehungen auf 277 an.

2. Als der Winkel ( $\varphi$ )  $20^\circ$  betrug, begann die Rotation des Instruments bei einer Geschwindigkeit von ca. 0,30 m, bei 0,52 cm Geschwindigkeit wurden 7,3 Umdrehungen gemacht, bei 3,9 m über 90, und auch bei hohen Geschwindigkeiten nicht viel weniger als bei der vorigen Stellung.

Beide Flügelstellungen wurden schon deshalb nicht weiter in Betracht gezogen, weil sie eine zu geringe Empfindlichkeit gaben. Uebrigens bieten sie auch einer linearen Gleichung nur sehr beschränkte Bezirke der Anwendbarkeit.

3. Der Winkel  $\varphi$  war  $25^\circ 40'$ . Da bei dieser Flügelstellung das Instrument auf eine Windgeschwindigkeit von 0,25 reagirte — eine Empfindlichkeit, wie sie die Neumann'schen Instrumente zeigen, wenn nicht gerade der Sperrkegel auszulösen ist — wurde eine vollständige Versuchsreihe durchgeführt, welche folgendes Resultat gab. (S. Tabelle p. 162.)

Bei Ausführung der Rechnung wurde dasselbe Verfahren eingehalten, wie bei Prüfung des Combes'schen Anemometers; eine lineare Formel:

## Versuchsreihe B.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwindig. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.	Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
1	1,06	0,26	0,28	+2	6	38,0	2,08	2,04	-4
2	3,62	0,35	0,40	+5	7	83,0	4,15	4,18	+3
3	6,61	0,53	0,54	+1	8	129,1	6,16	6,38	+22
4	12,8	0,85	0,84	-1	9	168,8	7,86	8,27	+41
5	23,6	1,40	1,35	-5	10	215,1	9,73	10,48	+75

$$v = 0,23 + 0,04764 n$$

wurde aus den 6 Versuchen 2—7 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme abgeleitet und dann zur Berechnung sämtlicher Geschwindigkeiten benutzt. Der Erfolg dieser Prüfung war wenig befriedigend, insofern sich in den Fehlern ein ähnlicher Gang ausspricht wie in der Versuchsreihe A, nur theilweise mit noch grösseren Zahlen. Eine Verbesserung konnte offenbar nur von weiterer Vergrößerung des Neigungswinkels erwartet werden.

4. Der Neigungswinkel betrug  $32^{\circ}50'$ .

## Versuchsreihe C.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.	Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
1	1,21	0,26	0,25	-1	7	57,9	3,87	3,78	+0
2	2,85	0,35	0,35	0	8	91,5	5,77	5,87	+10
3	5,74	0,52	0,53	+1	9	122,4	7,52	7,79	+27
4	10,3	0,83	0,82	-1	10	158,4	9,56	10,04	+48
5	19,2	1,38	1,37	-1	11	183,0	10,81	11,57	+76
6	30,9	2,11	2,11	0					

Die in gleicher Weise wie früher abgeleitete Formel:

$$v = 0,18 + 0,06222 n$$

stellt nun nicht nur die 6 Beobachtungen 2—7 vollkommen befriedigend dar, sondern gibt auch in höheren Ge-

schwindigkeiten geringere Abweichungen als solche bei den früheren Versuchsreihen zu Tage getreten waren.

Durch diesen ersten Erfolg hatte der Gedanke, dass durch weitere Vergrößerung des Neigungswinkels der Bezirk der Geschwindigkeiten, innerhalb dessen die lineare Formel und mithin das Anemometer selbst anwendbar sind, vergrößert werden könnte, so wesentliche Unterstützung gefunden, dass es angezeigt schien, ihn weiter zu verfolgen.

5. Der Winkel  $\varphi$  war  $46^{\circ} 30'$ .

#### Versuchsreihe D.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. $(v)$	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
1	0,90	0,27	0,26	-1
2	1,66	0,35	0,33	-2
3	3,82	0,53	0,55	+2
4	6,91	0,83	0,85	+2
5	12,32	1,38	1,38	0
6	19,20	2,08	2,07	-1

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwindig. $(v)$	Berechnete Geschwindig. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
7	37,52	3,88	3,88	0
8	59,74	6,01	6,07	+ 6
9	70,63	7,05	7,15	+10
10	92,77	9,15	9,34	+19
11	107,90	10,52	10,84	+32

Die zur Berechnung der Geschwindigkeiten verwendete Formel:

$$v = 0,169 + 0,09887 n$$

ist aus den ersten sieben Beobachtungen abgeleitet.

Die Fehler in den hohen Geschwindigkeiten sind nun ungefähr auf die Hälfte derjenigen Grösse reducirt, welche sie in Versuchsreihe C hatten. Dagegen treten bei den kleinen Geschwindigkeiten wieder grössere Fehler auf als früher. Da die Vermuthung bestand, dieselben könnten von einem bei dem zweiten Versuch vorgekommenen Versehen herrühren, wurde eine zweite Versuchsreihe gemacht, ohne dass irgend eine Abänderung an dem Instrumente vorgenommen worden war.

## Versuchsreihe E.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
1	1,03	0,27	0,26	-1
2	1,95	0,35	0,35	0
3	3,82	0,52	0,53	+1
4	6,92	0,83	0,84	+1
5	12,74	1,40	1,42	+2
6	19,44	2,10	2,08	-2

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
7	39,81	4,10	4,10	0
8	60,55	6,07	6,15	+ 8
9	73,26	7,28	7,41	+13
10	92,43	9,07	9,30	+23
11	109,80	10,78	11,13	+35

Die ebenso wie in D abgeleitete Formel war:

$$v = 0,155 + 0,09898 n.$$

Durch Vergleichung der beiden Versuchsreihen D und E erhält man zugleich Aufschluss über die von der Prüfungsmethode zu erwartende Genauigkeit.

Eine dritte Versuchsreihe mit einem anderen Instrumente (Nr. 2), bei welchem der Neigungswinkel  $\varphi = 46^{\circ} 40'$  war, ergab folgendes Resultat.

## Versuchsreihe F.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
1	2,23	0,34	0,34	0
2	3,75	0,51	0,52	+1
3	6,89	0,81	0,81	0
4	12,29	1,33	1,32	-1
5	19,14	2,00	2,00	0

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
6	36,09	3,68	3,67	- 1
7	55,52	5,81	5,81	0
8	67,80	7,89	7,94	+ 5
9	93,20	9,36	9,58	+22
10	102,46	10,44	10,76	+32

Die zur Berechnung verwendete Formel:

$$v = 0,17 + 0,10287 n$$

war dieses Mal versuchsweise unter Beiziehung der bisher ausgeschlossenen höheren Geschwindigkeit (5,81) berechnet worden und gab ein unerwartet günstiges Resultat. In

den vorausgehenden Versuchsreihen (E und D) würde man die völlige Uebereinstimmung bei 6 m nur durch einen bei 4 m auftretenden negativen Fehler von 2 bis 3 cm erkau-  
fen können.

6. Als der Neigungswinkel ( $\varphi$ ) der Flügelnormale gegen die Axe  $60^{\circ} 30'$  war, gab das Instrument Nr. 1 die

## Versuchsreihe G.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.	Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
1	0,70	0,26	0,27	+1	7	25,36	4,16	4,16	0
2	1,14	0,34	0,34	0	8	30,64	5,01	5,00	-1
3	2,21	0,52	0,51	-1	9	34,22	5,56	5,56	0
4	4,15	0,84	0,82	-2	10	48,41	7,76	7,80	+4
5	7,92	1,39	1,41	+2	11	56,59	9,09	9,09	0
6	12,03	2,06	2,06	0	12	71,80	11,36	11,49	+13

Unter 1 und 2 sind Mittelwerthe eingetragen, welche aus den zwei der Zeit nach ersten und den zwei der Zeit nach letzten Versuchen combinirt wurden. Diese Versuche waren:

	$n$	( $v$ )		$n$	( $v$ )
Nr. 1	0,703	0,275	Nr. 2	1,108	0,348
„ 13	0,691	0,269	„ 14	1,175	0,335

Die aus den ersten 9 Beobachtungen abgeleitete Formel ist:

$$v = 0,16 + 0,15784 n.$$

Während bei diesem Neigungswinkel ( $\varphi$ ) das Instrument noch auf eine Geschwindigkeit von 0,25 m reagirt, sind die Fehler selbst bei den höchsten Geschwindigkeiten unerheblich.

Da somit die Bedingung gefunden schien, durch deren Erfüllung der hier untersuchten Form des Flügel-Anemometers ein mindestens doppelt so grosser Umfang der Brauchbarkeit verliehen wird, als ihn die früheren Con-

structionen besitzen, wollte ich nichts unterlassen, was zur weiteren Sicherung des Resultates beitragen konnte.

In diesem Bestreben wurde zunächst noch das Instrument Nr. 2 einer Prüfung unterzogen.

Der Winkel  $\varphi$  war  $62^{\circ} 30'$ .

### Versuchsreihe H.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
1	0,38	0,25	0,24	-1
2	0,89	0,35	0,34	-1
3	1,83	0,52	0,51	-1
4	3,57	0,83	0,84	+1
5	6,57	1,39	1,39	0
6	10,26	2,09	2,08	-1

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. ( $v$ )	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
7	20,59	3,99	4,00	+1
8	29,30	5,62	5,62	0
9	40,14	7,63	7,63	0
10	50,72	9,54	9,60	+ 6
11	58,61	10,96	11,06	+10

Die Formel  $v = 0,173 + 0,18585n$  ist hier aus den Beobachtungen 3 bis 8 berechnet.

Das Instrument Nr. 2 gibt auch dieses mal eine schönere Fehlerreihe als Nr. 1, und man könnte dieselbe leicht noch etwas verbessern, wenn man unter Berücksichtigung aller Beobachtungen die Formel:

$$v = 0,180 + 0,18566n$$

zur Berechnung verwenden würde.

7. Da bei Vergrößerung des Neigungswinkels bis auf  $75^{\circ}$  die Empfindlichkeit eine merkliche Abnahme zeigte, wurde von Ausführung einer grösseren Versuchsreihe Abstand genommen. Indessen unterliegt es kaum einem Zweifel, dass sich hier in den höheren Geschwindigkeiten ein noch engerer Anschluss an eine lineare Formel ergeben hätte, als bei dem Winkel von  $62^{\circ}$ .

Die vorstehend mitgetheilten Versuchsergebnisse berechneten nach zwei Richtungen hin zu bemerkenswerthen Schlüssen.

Erstens ist constatirt, dass der Winkel, den die auf

der Schaufelebene errichtete Normale mit der Axe bildet, auf die Empfindlichkeit des Instruments einen Einfluss in dem Sinne ausübt, dass die Empfindlichkeit bei Winkeln zwischen  $25^{\circ}$  und  $62^{\circ}$  grösser ist als ausserhalb dieses Intervalls. Innerhalb desselben ändert sich die Empfindlichkeit nur wenig, und ihr Maximum (dessen Lage aus diesen Versuchen nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann) dürfte etwa  $\frac{1}{3}$  der Grenzwerte betragen.

Zweitens. Die obere Grenze des Bezirks, innerhalb dessen die Umdrehungszahl mit der Windgeschwindigkeit durch eine lineare Gleichung verbunden ist, rückt um so weiter hinauf, je grösser der Winkel wird, den die auf der Schaufelebene errichtete Normale mit der Axe bildet.

Zieht man diese obere Grenze überall da, wo eine lineare Gleichung, welche den Geschwindigkeiten zwischen 0,24 und 4 m möglichst gut angepasst ist, anfängt, um 1 Procent zu grosse Resultate zu geben, so liegt sie

bei 4,3 m, wenn der Neigungswinkel  $25^{\circ}$  ist.

" 5	"	"	"	"	$33^{\circ}$	"
" 6	"	"	"	"	$46^{\circ}$	"
" 11	"	"	"	"	$62^{\circ}$	"

Hieraus ergeben sich Directiven für die Construction des Flügelanemometers, welche durch die folgenden Versuche noch grössere Bestimmtheit erhalten.

V. Versuche bei stetig veränderlicher Geschwindigkeit. Diese Versuche sollen die bereits eingangs angeregte Frage beantworten: mit welcher Genauigkeit bei stetig veränderlicher Geschwindigkeit die berechnete Geschwindigkeit mit der beobachteten übereinstimmt.

Hierbei zeigen sich Instrumente mit kleinen Neigungswinkeln ( $\varphi$ ) in dem Sinne unzuverlässig, dass sie stark überlaufen, so dass, wenn kleine Geschwindigkeiten mit grossen abwechseln, die aus der Umdrehungszahl berechnete mittlere Geschwindigkeit merklich zu hoch ausfällt.

Dieser Umstand kam selbst bei dem Neigungswinkel von  $45^{\circ}$  noch einigermaßen zur Geltung. Als nämlich bei einem Versuche mit dem Instrument Nr. 1 die Ge-

schwindigkeit häufig zwischen den Grenzen 0,3 und 2,7 m in stetigem Uebergang wechselte und die mittlere Geschwindigkeit 0,80 war, gab die Rechnung 0,85. In einem zweiten Versuche, wo die Grenzen der Geschwindigkeit 0,31 und 2,1 waren, stand der beobachteten mittleren Geschwindigkeit 0,76 die berechnete 0,81 gegenüber.

Hingegen gab der Neigungswinkel  $60^\circ$  folgende Resultate:

Intervall der Geschwindigkeiten.	Beob. mittlere Geschwindigkeit.	Ber. mittlere Geschwindigkeit.	Differenzen $R-B$ in cm.
Instr. Nr. 1 0,3 — 6,0 m	1,48	1,49	+1
„ „ 2 0,5 — 2,8 m	1,16	1,15	—1
„ „ „ 1,2 — 9,5 m	5,06	5,04	—2
„ „ „ 0,24 — 6,3 m	1,05	1,02	—3

Endlich wurden mit derselben Construction des Instrumentes Nr. 1 noch drei Versuche angestellt, bei welchen die Geschwindigkeit das erste Mal stets im Wachsen, die beiden anderen Male stets im Abnehmen erhalten wurde.

Gang der Geschwind.	Beobacht. mittlere	Berechn. Geschwind.	Differenzen $R-B$ in cm.
0,5 — 6,0	2,29	2,26	—3
9,0 — 4,0	5,90	5,93	+3
4,0 — 0,5	2,14	2,17	+3

Es treten demnach in der That Abweichungen im erwarteten Sinne auf, sie sind aber nicht von Belang, und man kommt zu dem Schluss, dass auch bei beliebig veränderlicher Geschwindigkeit die mittelst des Anemometers bestimmte mittlere Geschwindigkeit mit einem grösseren Fehler als 3 cm nicht behaftet sein wird.

VI. Einfluss eines Ringes. Die folgenden Versuche behandeln eine Frage von untergeordneter Bedeutung: nämlich den Einfluss eines Ringes, von welchem das Flügelrad umgeben ist.

Als das Flügelrad des Instrumentes Nr. 2 bei  $62^\circ 30'$



Neigungswinkel von einem Ringe umgeben war, dessen Breite 1,5 cm und dessen Durchmesser 5,0 cm war, erhielt ich folgende

## Versuchsreihe I.

Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. $v'$	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.	Nr. des Versuchs.	Anzahl der Umdrehung. in der Sec. $n$	Beobachtete Geschwind. $v'$	Berechnete Geschwind. $v$	Fehler $R - B$ in cm.
1	1,07	0,35	0,35	0	6	22,82	3,99	3,99	0
2	2,16	0,52	0,53	+1	7	34,49	5,95	5,94	- 1
3	4,03	0,84	0,84	-1	8	41,42	7,11	7,10	- 1
4	7,34	1,40	1,40	0	9	59,84	10,08	10,19	+11
5	11,58	2,10	2,11	+1	10	74,20	12,40	12,59	+19

Die zur Berechnung dienende Formel war:

$$v = 0,166 + 0,1675 n.$$

Vergleicht man dieselbe mit der zur Versuchsreihe H gehörigen, so findet man beide Constanten merklich kleiner. Es hat also der Ring wie der Anfang einer Röhre gewirkt und durch Concentration des Luftstromes auf die Flügel die Umdrehungsgeschwindigkeit erheblich, die Empfindlichkeit ein wenig gesteigert.

Uebrigens ist die Darstellung der Versuche ebenso gut wie in H, so dass der Ring sich in dieser Beziehung als unschädlich erwiesen hat.

Dennoch wird er besser weggelassen, erstens weil er das Instrument unnöthig vergrößert, zweitens weil er erfahrungsgemäss gerade das Gegentheil dessen bewirkt, was man von ihm erwartet. Indem er nämlich das zarte Flügelrad, welches er schützen soll, verdeckt, macht er dem Besitzer des Instrumentes Muth, dasselbe rücksichtslos bei dem Ringe zu fassen und weniger vorsichtig mit demselben umzugehen, als es einem feinen Messinstrumente zuträglich ist.

VII. Brauchbarkeit des Instrumentes von der Rückseite. Vermöge der Construction des Zählwerks ist die Rückseite des Flügelrades hinreichend frei, um die

Verwendung des Instrumentes auch für den Fall zu ermöglichen, dass der Wind von der Rückseite kommt. Indessen ist es, wenn grössere Genauigkeit angestrebt wird, nicht zulässig, dieselbe Formel zu benutzen, welche für die Vorderseite abgeleitet wurde. Vielmehr weisen alle Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, darauf hin, dass, wahrscheinlich infolge eines Ausweichens der Luft aus der stärker besetzten Mitte, etwas mehr Umdrehungen gemacht werden, wenn der Wind von der Rückseite kommt, als wenn er mit gleicher Stärke gegen die Vorderseite bläst.

Solche Versuche wurden unter anderen mit dem Instrumente Nr. 1 im Anschluss an die Versuchsreihe D ausgeführt und ergaben, mit der dort für directen Wind abgeleiteten Formel berechnet:

Nr.	$n$	Beobachtet.	Berechnet.	Fehler.
		$v'$	$v$	
1	12,84	1,40	1,44	+4
2	40,95	4,14	4,22	+8

Es würde demnach zum Zwecke genauer Messungen die Ableitung einer besonderen Formel erforderlich sein.

VIII. Controlversuche. 1. Je grösser der Winkel  $\varphi$  genommen wird, den die Normale der Flügelebene mit der Windrichtung bildet, desto geringer wird bei einer bestimmten Windgeschwindigkeit die Anzahl der Umdrehungen, welche das Flügelrad in der Secunde macht, desto grösser also wird der Weg, welchen bei der hier angewendeten Prüfungsmethode das Anemometer zurückzulegen hat, bis es 1000 Umdrehungen gemacht hat.

Aus diesem Verhältniss folgt der Einwand, dass die günstigen Erfolge, welche mit dem Winkel von  $60^\circ$  erzielt wurden, lediglich der Prüfungsmethode zuzuschreiben seien, da bei den mit diesem Winkel angestellten Versuchen der Mitwind infolge der grösseren Anzahl von Umdrehungen des Combes'schen Rotationsapparates stärker ausgebildet wurde und die Umdrehungszahl des Flügelrades bei hohen

Geschwindigkeiten so weit mässigte, dass nun auch diese sich der linearen Formel fügten.

Wenn dieser Einwand begründet wäre, müssten auch die kleineren Neigungswinkel ( $\varphi$ ) bei Verlängerung der Umdrehungszeit ähnlich günstige Resultate liefern, wie die grösseren, oder es müsste wenigstens, wenn man die Umdrehungszeit auf das doppelte steigert, die mittlere Umdrehungszahl kleiner werden und somit die berechnete Geschwindigkeit der beobachteten näher kommen.

In diesem Sinne wurden einige Versuche in die Reihe E verflochten, wo der Winkel  $\varphi = 46^{\circ}30'$  war und gaben folgende Resultate:

	Gesamt- zahl der Um- drehungen.	$n$	Zurückgeleg- ter Weg. m	Beobacht. Geschw.	Berechn. Geschw.	Fehler.
1	1000	60,55	31,91 $\pi$	6,07	6,15	+ 8
	2000	61,69	63,57 $\pi$	6,16	6,26	+10
2	1000	73,26	31,65 $\pi$	7,28	7,41	+13
	2000	72,52	63,01 $\pi$	7,18	7,33	+15
3	1000	106,4	31,26 $\pi$	10,45	10,69	+24
	2000	109,8	68,89 $\pi$	10,78	11,13	+35

Bei kleinen Geschwindigkeiten erhielt ich:

	Gesamt- zahl der Um- drehungen.	$n$	Zurückgeleg- ter Weg. m	Beobacht. Geschw.	Berechn. Geschw.	Fehler.
	581	6,92	22,25 $\pi$	0,83	0,84	+1
	1000	6,99	38,12 $\pi$	0,84	0,85	+1

Diese Proben entkräften den erhobenen Einwand, da die zwischen den kürzer und länger dauernden Versuchen hervortretenden Abweichungen überhaupt klein und überdies den zu erwartenden entgegengesetzt sind.

2. Gleich zu Anfang der Arbeit war die Combes'sche Aichungsmethode einer Prüfung unterzogen worden, welche ebenfalls an dieser Stelle Erwähnung finden mag.

Es wurde durch Aufschrauben von Eisenbändern auf Holzplatten ein gerades Schienengeleise von 21 m Länge hergestellt, auf welchem ein zur Aufnahme des Anemometers bestimmter vierrädriger Wagen von etwa 12 cm

Länge und 6 cm Breite fahren konnte. Um denselben hinreichend zu führen, wurde er in eine über 42 m lange Schnur eingeschaltet, welche ihrerseits über ein an dem einen Ende der Bahn aufgestelltes (60 cm hohes) Treibrad und über zwei am anderen Ende der Bahn befindliche Leitrollen geschlungen war. Demnach konnte durch Drehen des Rades das auf dem Wagen aufgestellte Instrument längs der Eisenbahn hin und her geführt werden. Sowohl beim Abgang als bei der Ankunft schloss der Wagen durch Eintauchen eines Stiftes in Quecksilber die Leitung eines galvanischen Stromes, wodurch auf dem oben erwähnten Reliefschreiber die Zeit begrenzt wurde, welche das Instrument zur Zurücklegung der 21 m gebrauchte. Die Zahl der Umdrehungen des Flügelrades musste auf dem Zifferblatte abgelesen werden.

Mit dieser Vorrichtung und dem Instrumente Nr. 2 erhielt ich folgende Resultate:

Nr.	Gesamtzahl der Umdrehungen.	Dauer des Versuchs in Sekunden.	$n$	Beobachtet. ( $v$ )	Berechnet. $v$	Fehler.
1	138	46,03	3,00	0,46	0,46	0
2	177	17,50	10,11	1,20	1,19	-1
3	199	7,28	27,3	2,88	2,95	+7
4	192	7,07	27,2	2,97	2,94	-3
5	197	6,72	29,3	3,13	3,15	+2

Die Elemente der Formel  $v = 0,15 + 0,1026n$ , welche zu dieser Rechnung verwendet wurden, waren dadurch gewonnen worden, dass das Instrument auf einem Combes'schen Rotationsapparat von einem Meter Radius je 1 Minute lang mit Geschwindigkeiten von 0,42 m und 3,14 m herumgeschwungen wurde.

Somit bieten die erhaltenen Resultate wenigstens innerhalb ihres Bezirks die Beruhigung, dass selbst bei einem kurzen Arm (von 1 m Länge) der Combes'sche Rotationsapparat nicht wesentlich andere Umdrehungszahlen liefert als eine geradlinige Bahn.

Weiter als auf 3 Meter Geschwindigkeit konnten diese Versuche nicht getrieben werden, ohne das Instrument der nächsten Gefahr eines Unfalls auszusetzen.

IX. Vergleichen mit der Combes'schen Formel. Wenngleich die vorstehende Untersuchung ein ausschliesslich praktisches Ziel verfolgt und mit der Erreichung dieses Zieles abgeschlossen wurde, war es doch nicht ohne Interesse, schliesslich die Constanten ( $b$ ), welche sich als Coëfficienten der Umdrehungszahl ( $n$ ) ergaben, mit dem von Combes dafür aufgestellten Ausdruck  $2\rho\pi\operatorname{tg}\varphi$  zu vergleichen. Es wurde zu diesem Zwecke folgende Zusammenstellung gemacht:

Nr.	$\varphi$	$\rho$	$2\rho\pi\operatorname{tg}\varphi$	$b$	Differenzen in Einheiten der 4. Decimale $R-B$ .	Bemerkungen.
1	11° 0'	0,0150	0,0183	0,0308	— 125	} Werth von $b$ zwischen 6,3 und 9,7 m.
2	20° 0'	0,0150	0,0343	0,0339	+ 4	
3	25° 40'	0,0150	0,0453	0,0476	— 23	
4	32° 50'	0,0150	0,0608	0,0622	— 14	} Mittelwerth von $b$ aus den Versuchsreihen $D$ und $E$ .
5	46° 30'	0,0150	0,0993	0,0989	+ 4	
6	46° 40'	0,0153	0,1021	0,1029	— 8	
7	60° 30'	0,0150	0,1666	0,1578	+ 88	
8	62° 30'	0,0153	0,1851	0,1858	— 7	

In den ersten beiden Nummern ist die Constante  $b$  aus je zwei Versuchen bei ca. 6 m und 10 m Geschwindigkeit berechnet, wo sich die kleinsten und somit der Rechnung am nächsten liegenden Werthe ergaben. Bei den übrigen Nummern sind die schon bei den entsprechenden Versuchsreihen mitgetheilten Werthe von  $b$  beigesetzt, welche sich aus den dort beigezogenen Beobachtungen als die wahrscheinlichsten ergeben hatten.

Sieht man von der ersten Nummer dieser Vergleichung ab, so lässt sich nicht verkennen, dass zwischen Rechnung und Beobachtung eine grosse Uebereinstimmung stattfindet. Man kann in jeder Versuchsreihe (ausser Nr. 1) zwei Paare

von Beobachtungen finden, welchen zwei Werthe von  $b$  entsprechen, die den nach Combes berechneten Werth  $2\rho\pi \tan\varphi$  umschliessen. Selbst in Nr. 7, wo die Differenz 88 Einheiten der vierten Decimale beträgt, würde man durch Combination der Beobachtungen 1 und 4 (Versuchsreihe  $G$ ) für  $b$  den Werth 0,168 erhalten, welcher den berechneten erreicht.

Es schneidet demnach die Gerade:

$$v = a + (2\rho\pi \tan\varphi)n$$

die bei grossen Winkeln  $\varphi$  sehr flach verlaufende Curve  $v = f(n)$ , welche den wahren Zusammenhang zwischen der Windgeschwindigkeit  $v$  und der Umdrehungszahl  $n$  darstellt, in wenigstens zwei Puncten. Dieselben scheinen dem Ursprunge der Coordinaten um so ferner zu liegen, je kleiner der Winkel  $\varphi$  ist.

Resultate. Das wesentlichste Resultat dieser Arbeit ist die Construction eines Anemometers, welches bei einer auf ca. 7 qcm anzuschlagenden Verticalprojection, einer Höhe von 5 cm und einer Breite von 4 cm geeignet ist, die mittlere Geschwindigkeit von Luftströmen constanter Richtung innerhalb weiter Grenzen zu messen. Gibt man den Schaufeln eine solche Stellung, dass die auf ihnen errichtete Normale einen Winkel von  $60^\circ$  mit der Drehungsaxe bildet, so hat man, wenn die Geschwindigkeit zwischen 0,25 und 8 Meter liegt oder schwankt, von seiten des Instrumentes einen grösseren Fehler als 0,03 Meter nicht zu erwarten. Der Fehler kann hingegen auf +0,2 m anwachsen, wenn die zu messende Geschwindigkeit 12 m übersteigt. Daher hat man, wenn das Instrument für Messung sehr grosser Geschwindigkeiten eingerichtet (z. B. den Anforderungen Morins genügt) werden soll, unter Verzicht auf die äusserste Empfindlichkeit den oben genannten Winkel noch weiter zu vergrössern.

VIII. *Erwidernng auf eine Bemerkung des  
Hrn. Dr. Meyerstein; von Hermann Herwig.*

---

Vor kurzem habe ich in diesen Annalen<sup>1)</sup> gelegentlich ein Galvanometer beschrieben, welches ich für die verschiedensten Anwendungen hatte construiren lassen und welches, in den Einzelheiten sich natürlicherweise grösstentheils an Bekanntes anschliessend, in seiner gesammten Zusammensetzung eine vielleicht weniger bekannte Form darstellt, die sich für die mannigfaltig damit verbundenen Zwecke, wie ich glaube, sehr empfiehlt. Hr. Dr. Meyerstein hat diese Beschreibung in dem irrthümlichen Sinne aufgefasst<sup>2)</sup>, als sollte jeder beschriebene Theil als etwas ganz Neues dargestellt werden, und zwar um so mehr, je genauer die Beschreibung und Motivirung ausfiel. Davon habe ich indessen weder etwas gesagt noch gedacht. Wenn ich Einzelnes mehr betonte, z. B. die Vorzüge, welche die Anwendung langer, kräftiger Magnete bietet, nochmals kurz hervorhob, so hatte das seinen einfachen Grund darin, dass diese Punkte nach meiner Ansicht von den Constructeurs (und diese hatte ich bei den einschlägigen Bemerkungen vorzugsweise im Auge) entschieden wenig berücksichtigt werden.

Während ich so mit Hrn. Meyerstein derselben Meinung bin, dass mir für viele Einzelheiten des Instrumentes, speciell für die eben genannte, die Priorität nicht zukommt, bin ich in einem andern Punkte entschieden anderer Ansicht wie Hr. Meyerstein. Hr. Meyerstein kann es sich nicht erklären, dass ich meinen Multiplicator in zwei völlig getrennte Hälften theilte, und meint, ein in der bekannten üblichen Weise doppelt gewickelter Draht gebe grössere Empfindlichkeit „ohne jeden

---

1) Wied. Ann. I. p. 523.

2) Wied. Ann. III. p. 319.

anderen Nachtheil“. Das ist zuviel behauptet. Die etwas geringere Empfindlichkeit bei dem von mir gewählten Arrangement macht nicht zu viel aus, da es sich nur um eine Isolirschrift von kaum 3 mm Breite handelte gegenüber Magneten von 11 mm Dicke. Dagegen vermied ich zwei Nachtheile, die zwar für gewöhnliche Anwendungen unmerklich sein werden, für mein zu den mannichfaltigsten, auch delicatesten Zwecken bestimmtes Instrument aber nicht unberücksichtigt bleiben durften. Bei der gewöhnlichen Doppelwicklung kommt nämlich einmal den Drahtrollen im Falle der Differentialanwendung bereits eine erhebliche electrostatische Capacität zu und zweitens ist in demselben Falle ein unter gewissen Umständen nicht mehr zu vernachlässigender seitlicher Stromverlust (und damit eine besondere Magnetablenkung) zu besorgen, wenn namentlich an die bei den feineren Drahtsystemen ja nicht zu vermeidende Seidenumspinnung und deren hyproskopische Eigenschaften gedacht wird. Ich selbst hatte bei gewissen schwierigen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen Störungen aus diesen Gründen an einer gewöhnlichen Doppelwicklung des Differentialgalvanometers wahrgenommen und dieselbe deshalb durch die andere Anordnung ersetzt. Uebrigens erkläre ich, um nicht nochmals Irrthum zu veranlassen, ausdrücklich, dass ich auch diese Dinge für unter Fachgenossen längst bekannt halte und keineswegs glaube, mit dem Vorstehenden etwas ganz Neues gesagt haben.

Darmstadt, den 20. März 1878.



## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND IV.

---

*I. Ueber Wärmeentwicklung durch Drehen von Molecularmagneten; von Hermann Herwig.*

---

Bei magnetischen Veränderungen in einem Eisenkörper, d. h. im Sinne der Hypothese von den drehbaren Molecularmagneten (oder Molecularströmen) bei Drehungen der Molecularmagnete eines Eisenkörpers, finden bekanntlich Wärmeentwicklungen statt, wie namentlich durch eingehende Versuche von Joule<sup>1)</sup> nachgewiesen und durch mehrere andere Experimentatoren<sup>2)</sup> bestätigt ist. Es ist aber durch die bisherigen Versuche immer noch nicht endgültig festgestellt, ob diese Wärmeentwicklung nur den mit magnetischen Veränderungen stets verknüpften Inductionsströmen zu verdanken ist, oder ob vielleicht auch directe Erwärmung durch magnetische Bewegungen stattfindet. Die letztere Möglichkeit ist von einigen Autoren dahin formulirt worden, dass man von einer Reibung gesprochen hat, welche die sich drehenden Molecularmagnete aneinander erfahren, und wodurch eine Erwärmung des Eisenkörpers, d. h. derselben sich drehenden Molecularmagnete eintreten sollte. Dem gegenüber erscheint es mir einfacher, die Quelle für eine Wärmeentwicklung wenigstens theilweise in den beim Drehen erlangten Geschwindigkeiten selbst zu suchen, und diese Auffassung wird unter gewissen Umständen, stets die Hypothese von den drehbaren Molecularmagneten und ebenso die moderne Wärmehypothese der Molecularbewegung vorausgesetzt,

---

1) Philos. Mag. (3) XXIII.

2) Man sehe: Wiedemann's Galvanismus. 2. Aufl. II. §. 543 ff.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IV.

sogar zur Nothwendigkeit, wenn man nicht ganz besondere Hypothesen über die Bewegungshindernisse machen will, welche die sich drehenden Molecularmagnete erfahren. In allen den Fällen nämlich, wo beim Herausdrehen der Molecularmagnete aus der natürlichen Gleichgewichtslage die magnetisirenden Kräfte den molecularen Kräften (welche die natürliche Gleichgewichtslage zu erhalten streben) gegenüber, oder wo beim Rückdrehen in die natürliche Gleichgewichtslage die molecularen Kräfte den allmählich verschwindenden magnetisirenden Kräften gegenüber einige Zeit im Ueberschusse sind, müssen die Molecularmagnete zunächst beschleunigt werden. Ersteres wird möglicherweise beim Schliessen eines magnetisirenden Stromes erfolgen, wenn dessen Intensität schnell genug ansteigt, letzteres wird nach allen Erfahrungen, die wir über das langsame Verschwinden des Magnetismus besitzen, sicher beim plötzlichen Oeffnen eines magnetisirenden Stromes stattfinden. Beschleunigung der Molecularmagnete bedeutet aber mit anderen Worten Beschleunigung der Molecüle. Und da wir nach moderner Auffassung den gesamten Bewegungszustand der Molecüle als den Wärmezustand eines Körpers ansehen, so ist auch die jetzt besprochene Beschleunigung der Molecüle nichts anderes, als eine Steigerung des Wärmezustandes des Eisenkörpers. Es ist nun wohl möglich, dass ein Theil der Beschleunigung durch Bewegungswiderstände von einem sich drehenden Molecüle jedesmal auf Nachbarmolecüle übertragen wird. Wollte man indessen bloß durch eine solche Reibung den ganzen Vorgang erklären, so müssten die Bewegungshindernisse gerade so beschaffen sein, dass den Molecularmagneten bei ihrer Drehung kein Beharrungsvermögen zukäme, eine wenig wahrscheinliche Auffassung.

Theoretisch unterliegt es also, falls die Hypothesen der Molecularmagnete und der Wärmebewegung richtig sind, kaum einem Zweifel, dass man bei entsprechend angeordneten Versuchen Wärmeentwicklung direct infolge der Drehungen der Molecularmagnete erhalten muss. Bei

der Unkenntniss, worin wir uns über mehrere hierfür massgebende Umstände noch befinden, bleibt es aber dem Experiment überlassen zu entscheiden, ob diese Wärmeentwicklung neben der Wärme der Inductionsströme bemerkbar sein wird.

Diese noch ungelöste Frage habe ich durch die nachfolgenden Versuche zu erledigen getrachtet.

Um innerhalb des Eisenkörpers selbst die Entwicklung von Inductionsströmen möglichst zu vermeiden, wandte ich Bündel von Eisendrähten an, deren jeder mit nichtleitender Oberfläche versehen war und bei einer Länge von 160 mm einen Durchmesser von durchschnittlich 1,2 mm, die nichtleitende Oberflächenschicht eingerechnet, besass. Das Gewicht von 76 solchen Drähten (mit Einschluss der Oberflächenschicht) betrug 100 gr. In jeder Versuchsreihe wurden zwei gleiche Bündel benutzt, das eine für sich, das andere noch umgeben von einem Hohlcylinder aus Messing, dessen äusserer Durchmesser 14 mm und dessen Wandstärke  $\frac{1}{2}$  mm betrug. Beide Bündel befanden sich in grösseren mit Alkohol gefüllten Glasröhren, die in einen calibrirten capillaren Faden auslaufend, sehr empfindliche Thermometer (mit ca. 100 mm Scalenausdehnung für  $1^{\circ}$  C.) darstellten. Ein drittes ähnliches Thermometer wurde dann hinzugenommen, worin sich nur statt des Eisendrahtbündels ein Bündel von Messingdrähten befand. Diese drei Thermometer, und zwar das mit dem Messingdrahtbündel in der Mitte, wurden nun über den Polen eines sehr grossen starken Electromagnetes mit verticalem Hufeisen möglichst symmetrisch so hingelegt, dass die Drahtbündel der Verbindungslinie der übrigens getrennten Pole parallel lagen. Um die Thermometer aber vor der Wärmeentwicklung in den Windungen des magnetisirenden Stromes zu schützen, lag unter ihnen auf dem Electromagnete ein 3 mm dicker und fast 1 qm grosser Pappdeckel und darüber eine Schicht Fliesspapier.

Die Stromeszuführung an den Electromagnet war vermittelst 2 mm dicker Kupferdrähte bewirkt, welche über

einen entfernt aufgestellten Rotationsunterbrecher führten. Durch einfache Kurbelumdrehung des letzteren konnte man ein häufiges Schliessen und Oeffnen des magnetisirenden Stromes bewirken. Bei dieser Anordnung waren die oben erwähnten Bedingungen des Versuchs sicherer erfüllt, als wenn man eine ebenso häufige Stromesumkehr vorgenommen hätte, obschon letztere wegen nicht mitwirkender remanenter Magnetismen grössere Drehungen der Molecularmagnete involvirt. Der sicherste Fall für das Eintreten der gesuchten Wirkungen ist eben in dem plötzlichen Oeffnen und einige Zeit Offenbleiben des magnetisirenden Stromes gegeben. Um indessen durch remanente Magnetismen keine anderweitigen Störungen zu bekommen, wurde bei jedem Versuche neben dem 10 Minuten lang fortgesetzten häufigen Schliessen und Oeffnen des Stromes derselbe noch von Minute zu Minute vermittelt eines Commutators einmal umgekehrt. Schliessungen und Oeffnungen selbst wurden bei allen nachstehenden Versuchen in den 10 Minuten jedesmal 7200 vorgenommen. Die benutzte Stromstärke zum Magnetisiren war bei allen Versuchen sehr nahezu gleich und betrug 29 absolute electromagnetische Einheiten (nach Gauss'schem System).

Die Wärmeentwicklung, welche bei solchen Versuchen in den drei Thermometern eintritt, ist für das Thermometer mit dem Messingdrahtbündel (kurz Messingrohr genannt in den Versuchsangaben) allen etwaigen kleinen Störungen zu verdanken (möglicherweise auch dem geringen Eisengehalte des Messings);

für das Thermometer mit blossem Eisendrahtbündel (Eisenrohr genannt), abgesehen von den Störungen, den Beschleunigungen der Molecularmagnete und den geringen, in den Eisendrähten etwa noch verlaufenden Inductionsströmen;

für das Thermometer mit Eisendrahtbündel und umschliessendem Messingcylinder (Eisenmessingrohr genannt) endlich, welches mit dem vorigen Thermometer ganz symmetrisch dem Electromagnete gegenüber lag, denselben

Ursachen, wie bei diesem, und den Inductionsströmen im Messingcylinder, die jedenfalls viel kräftiger sind, als die in den Eisendrähten verlaufenden Inductionsströme.

Alle Erwärmungen waren nur geringe und genügte es deshalb für die Berücksichtigung der nach aussen stattfindenden Wärmeverluste zu jedem Versuche noch die Temperaturveränderungen subtractiv hinzuzunehmen, welche in den nachfolgenden 10 Minuten an den Thermometern eintraten. Die Umgebungstemperatur war dabei eine recht constante, indem die Versuche in einem sehr grossen, nach Norden gelegenen ungeheizten Raume an trüben Wintertagen vorgenommen wurden.

In den folgenden Angaben sind die gewonnenen Resultate enthalten, wo  $z$  die Zahl der Eisendrähte in dem Eisen- und in dem Eisenmessingrohr, sowie  $t$  die Temperaturerhöhungen in Celsiusgraden für 7200 Schlüsse und Oeffnungen mit Berücksichtigung der Verluste nach aussen angibt.

## Versuchsreihe I.

 $z = 76.$ 

	Messing- rohr.	Eisen- rohr.	Eisen- messingr.
$t =$	0,014	0,120	0,282
	-0,020	0,083	0,239
	0	0,101	0,246
Mittel	-0,002	0,101	0,256

## Versuchsreihe II.

 $z = 38.$ 

	Messing- rohr.	Eisen- rohr.	Eisen- messingr.
$t =$	0	0,104	0,172
	0	0,098	0,163
	0	0,081	0,163
	0	0,098	0,187
	0,02	0,098	0,177
Mittel	0	0,096	0,172

## Versuchsreihe III.

 $z = 19.$ 

	Messing- rohr.	Eisen- rohr.	Eisen- messingr.
$t =$	0	0,053	0,070
	-0,010	0,044	0,064
	0	0,045	0,051
Mittel	-0,003	0,047	0,062

## Versuchsreihe IV.

 $z = 76.$ 

	Messing- rohr.	Eisen- rohr.	Eisen- messingr.
$t =$	0,009	0,137	0,229
	0	0,120	0,247
	0	0,154	0,276
	0,017	0,137	0,265
Mittel	0,007	0,137	0,254

Versuchsreihe V. $z = 76.$			Versuchsreihe VI. $z = 19.$		
Messing- rohr.	Eisen- rohr.	Eisen- messingr.	Messing- rohr.	Eisen- rohr.	Eisen- messingr.
$t = 0$	0,128	0,223	$t = 0,006$	0,037	0,060
0,001	0,137	0,235	0,006	0,055	0,057
0,010	0,146	0,241	0,010	0,046	0,058
Mittel	0,004	0,137	0	0,048	0,049
		0,233	0	0,036	0,049
			0,006	0,054	0,066
			Mittel	0,005	0,046
					0,056

Versuchsreihe VII. $z = 38.$		
	Messingrohr.	Eisenrohr. Eisenmessingrohr.
$t =$	0,001	0,133 0,184
	0,010	0,115 0,150
	0,001	0,115 0,136
	0,011	0,106 0,141
Mittel	0,006	0,117 0,153

Werden die für eine gleiche Anzahl Eisendrähte gefundenen Zahlen alle zusammen genommen, so ergibt sich im Mittel:

	Temperaturerhöhungen für das		
	Messingrohr.	Eisenrohr.	Eisen- messingrohr.
Je 19 Eisendrähte . .	0,002° C.	0,046° C.	0,058° C.
„ 38 „ . .	0,003	0,105	0,164
„ 76 „ . .	0,003	0,126	0,248

Mit diesen Mitteln zeigen die einzelnen Versuche eine für solche difficile Messungen hinreichende Uebereinstimmung.

Die Wasserwerthe der drei Thermometer sind dabei aber die folgenden gewesen, als Einheit das Kilogramm Wasser genommen:

	Wasserwerth für das		
	Messingrohr.	Eisenrohr.	Eisen- messingrohr.
Je 19 Eisendrähte . .	0,0420	0,0388	0,0395
„ 38 „ . .	0,0420	0,0400	0,0406
„ 76 „ . .	0,0420	0,0424	0,0427

Die entwickelten Wärmemengen betragen also in Wärmeeinheiten (bezogen auf das Kilo Wasser und 1° C.) bei 7200 Schlüssen und Oeffnungen für das

	Messingrohr.	Eisenrohr.	Eisen- messingrohr.
Je 19 Eisendrähte . .	0,00008	0,00178	0,00229
„ 38 „ . .	0,00013	0,00420	0,00666
„ 76 „ . .	0,00013	0,00534	0,01059

oder nach Abzug der als Correctur anzusehenden Werthe für das Messingrohr von den anderen Werthen:

	Wärmemenge für das	
	Eisenrohr.	Eisen- messingrohr.
Je 19 Eisendrähte	0,00170	0,00221
„ 38 „	0,00407	0,00653
„ 76 „	0,00521	0,01046

Diese Zahlen, meine ich, wären geeignet, die oben gestellte Frage, welche immer noch nicht endgültig entschieden ist, nunmehr mit grösster Wahrscheinlichkeit zu beantworten. Die Verwerthung verschieden zahlreicher Eisendrahtbündel bietet nämlich ein einfaches Mittel dar, die Wärmemengen, welche direct in den einzelnen Eisendrähten entstehen, zu trennen von den durch äussere Induction bewirkten Wärmeentwickelungen. Nimmt man für den Augenblick an, in allen Versuchen erfolge die Drehung der Molecularmagnete auf dieselbe Weise, so wird alle im einzelnen Eisendrahte dabei direct erzeugte Wärme, sei es durch Beschleunigung der Molecularmagnete, sei es durch Inductionsströme, welche die Drehung der Molecularmagnete in demselben Eisendrahte hervorruft, für ein  $n$ -faches Drahtbündel  $n$ -mal auftreten. Dagegen wird die Wärme, welche den von den Nachbardrähten herrührenden Inductionsströmen entspricht, angenähert mit  $n^2$  proportional wachsen. Ebenso wird die Inductionswärme in dem Messingcylinder, der bei  $n$  Eisendrähten angenähert

die  $n$ -fache electromotorische Kraft inducirt erhält und stets denselben Widerstand darbietet, nahezu mit  $n^2$  proportional sein. Da nun in Bezug auf äussere Inductionen bei den vorliegenden Versuchen wohl nicht zu bezweifeln ist, dass die in dem Messingcylinder erfolgende Inductionswärme die in den Eisendrähten durch gegenseitige Induction bewirkte Wärme ganz bei weitem überwiegt, so kann man die obigen Resultate zunächst nach einer einfachen Formel beurtheilen.

Es sei  $\mu$  eine mit dem jedesmal hervorgerufenen magnetischen Momente eines Eisendrahtes proportionale Grösse und  $n$  die Anzahl der Eisendrähte, so ist die Wärme im Eisenrohr:

$$(1) \quad W_e = \mu^2 \cdot n$$

und die Wärme im Eisenmessingrohr:

$$(2) \quad W_m = \mu^2 n + k \mu^2 \cdot n^2,$$

wo  $k$  ein Zahlenfactor ist.

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$(3) \quad \frac{W_m}{W_e} = 1 + kn,$$

welches die entscheidende Formel für die Beurtheilung der Versuche darstellt.

Die Gleichungen (1) und (2) einzeln betrachtet enthalten nämlich für geändertes  $n$  jedenfalls verschiedene Werthe von  $\mu^2$ , da das magnetische Moment hier natürlich von der stromlosen Ruhelage aus zu zählen und folglich unter Berücksichtigung der remanenten Magnetismen in doppelter Weise mit  $n$  variabel ist. Einmal ist der absolute Endwerth des erreichten Momentes für grösseres  $n$ , d. h. für dickere Bündel, kleiner, auf der anderen Seite aber ist der remanente Magnetismus für grösseres  $n$  auch entschieden kleiner. Beide Ursachen wirken im vorliegenden Falle, wie die Versuchsergebnisse zeigen, dahin zusammen, dass  $\mu^2$  für 38 Drähte grösser, für 76 dagegen schon wieder kleiner ist, als für 19 Drähte.

Von diesen Veränderungen an  $\mu^2$  ist die Formel (3)



unabhängig. Berechnet man nun nach dieser Formel die Versuche in der Art, dass die Werthe von  $W_e$  den Beobachtungen gemäss angesetzt und  $k = 0,014$  genommen wird, so ergeben sich für  $W_m$  den beobachteten Werthen gegenüber die folgenden berechneten Werthe:

			$W_e$	$W_m$	$W_m$
			beobachtet.	beobachtet.	berechnet.
Je 19	Drähte . .		0,00170	0,00221	0,00215
„ 38	„ . .		0,00407	0,00653	0,00624
„ 76	„ . .		0,00521	0,01046	0,01075

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung muss mit Rücksicht auf die diffcilen Versuche eine fast vollständige genannt werden.

Für eine genauere Auffassung müsste übrigens etwas anders als in der vorstehenden Weise gerechnet werden. Bei einem bestimmten  $n$  ist nämlich das hervorgerufene magnetische Moment der Eisendrähte im Eisenrohr und im Eisenmessingrohr allerdings dasselbe, ein gleiches gilt aber nicht ohne weiteres für den diesem Momente entsprechenden Erwärmungswerth  $\mu^2$ , wie es oben vorausgesetzt wurde. Die Drehung der Molecularmagnete erfolgt nämlich in dem Eisenmessingrohr infolge der vorwiegenden Induction, welche rückwärts dämpft, langsamer als im Eisenrohr, ob schon die Endwerthe der Drehung für beide Rohre dieselben sind. Danach ist jedenfalls alle Inductionswärme im Eisenmessingrohr entsprechend vermindert. Die der Beschleunigung der Molecularmagnete selbst entspringende Wärme hingegen bleibt in dieser Hinsicht zweifelhaft. Soweit die Drehung durch überschüssige Kräfte nach der einen oder anderen Seite erfolgt, vermindert eine langsamere Drehung gleichfalls die zugehörige Wärmeentwicklung, wogegen die Epoche des überschüssigen Wirkens der Kräfte für langsamere Drehung selbst verlängert wird.

Aus all dem ergibt sich, dass streng genommen statt der Gleichungen (1) und (2) die folgenden anzuwenden wären:

$$(4) \quad W_e = \mu^2 \cdot n,$$

$$(5) \quad W_m = \mu_1^2 \cdot n + k \mu_1^2 \cdot n^2,$$

wo  $\mu_1$  einen anderen Werth als  $\mu$  bedeutet.

An Stelle von (3) träte deshalb:

$$(6) \quad \frac{W_m}{W_e} = \left(\frac{\mu_1}{\mu}\right)^2 (1 + kn).$$

Die Anwendung dieser Formel auf die Versuchsergebnisse ergibt im Durchschnitt als wahrscheinlichsten Werth für  $\left(\frac{\mu_1}{\mu}\right)^2 = 1,07$  und für  $k = 0,012$ . Hiermit und mit den der Beobachtung direct entnommenen Werthen von  $W_e$  erhält man gegenüber den beobachteten Werthen von  $W_m$  die folgenden berechneten.

				$W_e$	$W_m$	$W_m$
				beobachtet.	beobachtet.	berechnet.
Je	19	Drähte	..	0,00170	0,00221	0,00223
„	38	„	..	0,00407	0,00653	0,00643
„	76	„	..	0,00521	0,01046	0,01066

Hier ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung noch etwas grösser als in der obigen Annäherungsrechnung. Indessen ist der Unterschied zwischen  $\mu^2$  und  $\mu_1^2$  doch sehr gering, da ihr Verhältniss nur um 7% von der Einheit abweicht, und zudem liegt noch, wohl gegen die Erwartung, der Werth von  $\mu_1^2$  über dem von  $\mu^2$ . Es traf deshalb die obige Annäherungsrechnung im wesentlichen bereits den richtigen Sachverhalt.

Hiernach ist nun mit genügender Annäherung an die Wahrheit die beobachtete Differenz  $W_m - W_e$  die Wärmeentwicklung durch Inductionsströme im Messingcylinder und  $W_e$  die von aller äusseren Induction freie Wärmeentwicklung in den einzelnen Eisendrähten. In dem letzteren Quantum wäre nun noch die directe Wärmeentwicklung durch Beschleunigung der Molecularmagnete von der Inductionswärme zu unterscheiden, welche im Innern jedes Eisendrahtes selbst durch die in demselben Drahte erfol-

gende Drehung entsteht. Diese Inductionswärme kann aber bei der sehr geringen Dicke der Drähte keinesfalls von ähnlicher Grösse sein, wie die Inductionswärme, welche gleichzeitig im Messingcylinder entsteht; und da letztere durch  $W_m - W_e$  ausgedrückt kleiner oder höchstens (im Falle der 76 Drähte) gleich  $W_e$  ist, so kommt also für  $W_e$  selbst alle innere Inductionswärme wenig in Betracht. Die Werthe von  $W_e$  sind also jetzt mit genügender Annäherung die durch Beschleunigung der Molecularmagnete entstandenen Wärmemengen.

Ich halte es demgemäss nunmehr für zweifellos, dass es nicht nur eine messbare Wärmeentwicklung direct in Folge magnetischer Molecularbewegung gibt, sondern dass diese Wärmeentwicklung sogar eine gar nicht unerhebliche ist.

Mit Bezug auf den letzteren Punkt möchte ich noch hervorheben, dass, wenn man die directe magnetische Wärmeentwicklung ganz oder doch zu einem bedeutenden Theile den beim Drehen erlangten Geschwindigkeiten der Moleküle und nicht ausschliesslich einer vermittelnden Reibung zuweisen will, die Grösse der Wärmeentwicklung zu dem Schlusse führen dürfte, dass die Molecularmagnete in oscillirender Weise sich um die jedesmal angestrebten Gleichgewichtslagen bewegen, und dass die Oscillationsdauer dabei eine sehr kleine ist. Dieses Ergebniss scheint mir nicht uninteressant zu sein.

Darmstadt, den 20. März 1878.

---

## II. Ueber Wärmeentwicklung durch Drehen von electrolytischen Molekülen; von Hermann Herwig.

---

§. 1. In einer jüngst veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> habe ich die Vorgänge näher studirt, welche beim Laden einer polari-

---

1) Wied. Ann. II. p. 566. ✓

sirbaren Flüssigkeitszelle durch schwächere, als die Zersetzungs-Potentialdifferenzen stattfinden, und zur Erklärung derselben eine Hypothese angezogen, die im Wesentlichen eine Drehung der electrolytischen Molecüle durch electriche Kräfte in ähnlicher Weise voraussetzt, wie auch Molekularmagnete durch magnetische Kräfte gedreht werden. Dieser Process muss auch einer Zersetzung, welche bei Anwendung stärkerer Kräfte im Electrolyten erfolgt, zunächst vorangehen und entscheidet überhaupt als wesentlicher Factor das Verhalten der Polarisation.

Die gegenwärtige Untersuchung soll über die Wärmeentwicklung einige Aufklärung geben, welche etwa mit diesem Processe verbunden ist.

Zu diesem Zwecke traf ich eine der früheren ganz analoge Versuchsanordnung. Der von 2 oder 3 recht constanten Grove'schen Elementen herkommende Strom führte über einen Rotationsumwender, welcher ähnlich dem von Hrn. Poggendorff construirten Inversor<sup>1)</sup> beschaffen war, an zwei Verzweigungspunkte. Letztere waren einmal durch einen Draht von kleinerem Widerstande, dann durch den die Flüssigkeitszelle enthaltenden Weg verbunden. Die Flüssigkeitszelle, deren Wärmeentwicklung gemessen werden sollte, hatte ich anfangs so construirt, dass um das cylindrische Gefäss eines empfindlichen Quecksilberthermometers zwei concentrische Platincylinder mit Boden gelegt waren, die durch einen kleinen Glasring in kurzer Distanz von einander gehalten wurden. Alle Verlöthungen an dem Platin waren mit Gold ausgeführt. Den Zwischenraum zwischen beiden Cylindern füllte dann sehr verdünnte Schwefelsäure an. Indessen zeigte sich diese Vorrichtung nicht brauchbar. Das Gold war nicht rein genug, um nicht bei gelegentlich auch angewandten zersetzenden Strömen sehr bald erhebliche Störungen zu veranlassen. Ich habe deshalb für die definitiven Versuche folgende Einrichtung getroffen.

---

1) Pogg. Ann. XLV, p. 385.

Die Hälfte eines langen blanken Platinbleches war um das Thermometergefäß gewickelt, während die andere Hälfte des Bleches frei abstehend mit einem dicken Platindraht verlöthet war und so zu den weiteren Verbindungen führte. Um die aufgewickelte Blechhälfte war alsdann ein Leinenlappen gelegt und darum ein zweites ähnliches Platinblech wiederum zur Hälfte gewickelt und mit der anderen Hälfte frei weiter geführt, wie das vorige Blech. Beide Bleche kamen natürlich nirgends in Berührung. Die ganze um das Thermometergefäß gelegte Partie wurde dann von einem ganz engen dünnwandigen Glasröhrchen umschlossen und in letzteres höchst verdünnte Schwefelsäure (1 vol. Säure auf 1000 vol. Wasser) gebracht. Es wurde besonders darauf geachtet, dass während einer einzelnen Versuchsreihe die Flüssigkeitszelle rücksichtlich der Lage der Bleche gegeneinander etc. ganz unverändert blieb. Für die verschiedenen Versuchsreihen jedoch mit stets erneuerter Füllung und Zusammensetzung liess sich das natürlich nicht erreichen. Der durchschnittliche Querschnitt der so construirten Flüssigkeitszelle im Sinne der Electricitätsbewegung war etwa 400 qmm, aber mit beträchtlichen Schwankungen für die verschiedenen Versuchsreihen.

Neben der Flüssigkeitszelle befand sich in demselben Stromeszw. ein Stück dünnen umspunnenen Neusilberdrahtes um das Gefäß eines zweiten gleichen Thermometers gewickelt und war seinerseits gleichfalls von einem dünnen Glasröhrchen umgeben. Zwischen beiden Thermometern endlich stand ein drittes zur Beobachtung der etwaigen kleinen Veränderungen in der Umgebungstemperatur, welche übrigens stets möglichst constant gehalten wurde. Alle drei Thermometer waren in zehntel Grade getheilt und gestatteten davon noch Bruchtheile abzulesen.

Die Erwärmungen, welche die vermitteltst des Rotationsapparates häufig umgewendeten Ströme in dem Thermometer der Flüssigkeitszelle (kurz Flüssigkeitsthermometer genannt) und in dem von Neusilberdraht umspunne-

nen Thermometer (Drahtthermometer genannt) hervorbrachten, wurden nun durchweg höchstens bis zu  $1,5^{\circ}\text{C}$ ., in den weitaus meisten Fällen jedoch noch nicht bis zu  $1^{\circ}\text{C}$ . geführt. Es genügte demnach für die Berücksichtigung der Wärmeverluste nach aussen, wenn man zu jedem Versuche noch die Temperaturänderungen negativ hinzurechnete, welche unmittelbar nachher in dem gleichen Zeitraume eintraten.

Was das Verhältniss der Temperatursteigerungen der Thermometer zu den im Strome entwickelten Wärmemengen betrifft, so war der Wasserwerth des Drahtthermometers gerade so, wie er bei den Versuchen vorlag, direct festzustellen, indem bei Ausschluss der Flüssigkeitszelle die Wirkung eines constanten Stromes von bekannter, in absolutem Masse bestimmter Intensität auf den bekannten Neusilberdraht beobachtet wurde. Der Wasserwerth des Drahtthermometers ergab sich in dieser Weise zu 0,33 g. Nicht unerwähnt darf es bleiben, dass solche Versuche, mit Strömen von ganz verschiedener Intensität angestellt, stets zu demselben Wasserwerthe führten und somit zugleich zeigten, dass die in obiger Art gerechneten Temperaturerhöhungen des Drahtthermometers wirklich den entwickelten Wärmemengen proportional sind. Das gilt für das ganze Intervall der überhaupt bei den wirklichen Versuchen vorgekommenen Temperaturerhöhungen.

Für das Flüssigkeitsthermometer war eine directe Bestimmung durch eine ebenso erfolgende Wärmezufuhr, wie sie bei den Versuchen stattfand, nicht gut ausführbar. Ich habe deshalb wiederholt das Verhältniss der Erhaltungsgeschwindigkeiten für das Flüssigkeitsthermometer und das Drahtthermometer beobachtet und damit jedenfalls einen ungefähren Anhaltspunkt gewonnen, indem ja durch Hinzufügung eines Glasröhrchens auch zu dem Drahtthermometer die äussere Oberfläche beider Thermometer einigermaassen übereinstimmend gemacht war. Es würde sich hiernach ergeben, dass der Wasserwerth des Flüssigkeitsthermometers stets grösser war, als der des

Drahtthermometers und zwar je nach der Füllung verschieden bis zu höchstens 2 mal so gross. Das möge zu einer ungefähren Beurtheilung der Grösse der entwickelten Wärmemengen genügen; im übrigen liegt der Zweck der gegenwärtigen Untersuchung weniger darin, diese Grösse festzustellen, als die Veränderungen derselben aufzufinden.

Der gesammte Drahtwiderstand des Stromzweiges, gebildet durch den oben genannten Verzweigungsdraht des Hauptkreises, einige wenige Umwindungen eines Spiegelgalvanometers, den Neusilberdraht und die nöthigen Führungen, betrug 7,2 S. E. Davon kamen auf den Neusilberdraht 5,4 S. E. Die beiden Platinbleche der Flüssigkeitszelle würden, mit ihren äussersten Enden in Contact gebracht, unter Einschluss der angelötheten Platindrähte, nur etwa 0,1 S. E. betragen haben. Bei der geschilderten Anordnung der Flüssigkeitszelle kamen die Bleche aber nur mit einem Theile dieses Widerstandes für die eigentlichen Versuche in Rechnung, so dass von den beobachteten Erwärmungen des Flüssigkeitsthermometers kein messbarer Bruchtheil auf Wärmewirkung der Ströme im Metall fiel.

§. 2. Wenn die häufig umgewendeten Ströme von einer electromotorischen Kraft herrühren, die unter der zur Zersetzung erforderlichen Potentialdifferenz liegt, so können in der Flüssigkeitszelle keinerlei directe chemische Zersetzungen erfolgen. Die Wärmewirkung, welche etwa in der Flüssigkeitszelle beobachtet wird, kann also nur zwei Quellen haben. Erstens kann sie dem electrischen Ausgleich, wie er in dem gewöhnlich unvermeidlichen Prozesse der Convection stattfindet, zu verdanken sein und zweitens von den Hin- und Herdrehungen der electrolytischen Molecüle herrühren. Letzterer Fall würde sich ganz analog der Wärmeentwicklung beim Drehen von Molecularmagneten verhalten, wie ich sie in einer unmittelbar vorangehenden Arbeit untersucht habe. Dass derselbe hier wohl jedenfalls in Betracht kommt, folgt aus dem

hauptsächlichsten Umstände, der beim Drehen der electrolytischen Molecüle hervortritt, dass nämlich diese Drehung nicht instantan erfolgt<sup>1)</sup>. Die drehenden Kräfte sind demnach einige Zeit im Ueberschusse thätig und müssen so, gerade wie es auch bei den Versuchen an Magneten erfolgte, die electrolytischen Molecüle beschleunigen. Die auf diese Weise durch Drehung der electrolytischen Molecüle hervorgerufene Wärmeproduction soll hauptsächlich aus den Versuchen abgeleitet werden, und enthalte ich mich deshalb vorläufig einer in dieser Richtung anzustellenden theoretischen Berechnung.

Berechnet möge dagegen von vornherein dasjenige Wärmequantum werden, welches in der Flüssigkeitszelle durch electrolytische Convection entsteht. Die Berechnung dieses Quantums muss den gewöhnlichen Gesetzen für die mit einer electricen Strömung verknüpfte Wärmeentwicklung unterliegen. Ist also, ganz wie in der Bezeichnungsweise der früheren Arbeit,  $Q$  die zu irgend einer Zeit  $t$  an den Platinblechen vorhandene Potentialdifferenz,  $w$  der Widerstand der Flüssigkeit gegen electrolytische Convection, wie ich ihn in der früheren Arbeit eingeführt habe, so ist die während  $dt$  stattfindende Wärmeentwicklung

$$M \frac{Q^2}{w} dt,$$

wo  $M$  die bekannte Constante des Joule'schen Gesetzes bedeutet. Der Werth von  $Q$  ist aber für den vorliegenden Fall etwas anders zu berechnen, wie früher.

Zunächst darf hier bei dem schnellen Wechsel der Ströme nicht ohne weiteres die Rücksicht auf die Extrastrome ausser Acht gelassen werden, wie es früher natürlich durchaus erlaubt war. Sei deshalb  $P$  das Potential des die Flüssigkeitszelle enthaltenden Nebenkreises in Bezug auf sich selbst, so treten an Stelle der Gleichungen (1) und (2) der früheren Arbeit jetzt:

---

1) Wied. Ann. II. p. 578.



$$(1) \quad Ri = E - P \frac{di}{dt} - Q, \quad (2) \quad i - \frac{Q}{w} = c \frac{dQ}{dt}.$$

Hier bedeutet gerade wie früher:  $R$  den Drahtwiderstand des Nebenkreises;

$E$  die in demselben thätige primäre electromotorische Kraft, die durch die Verzweigung als bestimmter Bruchtheil der Grove'schen Batterie des Hauptkreises erhalten wird;

$i$  die Stromesintensität im Drahte des Nebenkreises zur Zeit  $t$ ;

$c$  die Capacität der als Condensator aufgefassten Flüssigkeitszelle.

Aus den beiden vorstehenden Gleichungen folgt:

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + \frac{dQ}{dt} \left( \frac{R}{P} + \frac{1}{cw} \right) + Q \frac{R+w}{Pcw} = \frac{E}{Pc}.$$

Sind  $a$  und  $b$  die beiden Wurzeln der Gleichung:

$$X^2 + \left( \frac{R}{P} + \frac{1}{cw} \right) X + \frac{R+w}{Pcw} = 0,$$

also:

$$(3) \quad \begin{cases} a = \frac{1}{\frac{P}{2R} \cdot cw} \left\{ cw + \frac{P}{R} - \sqrt{\left( cw - \frac{P}{R} \right)^2 - \frac{4w}{R} \cdot \frac{P}{R} \cdot cw} \right\}, \\ b = \frac{1}{\frac{P}{2R} \cdot cw} \left\{ cw + \frac{P}{R} + \sqrt{\left( cw - \frac{P}{R} \right)^2 - \frac{4w}{R} \cdot \frac{P}{R} \cdot cw} \right\}, \end{cases}$$

so ist das Integral dieser Differentialgleichung:

$$(4) \quad Q = \frac{Ew}{R+w} + Ae^{-at} + Be^{-bt}$$

mit den beiden Integrationsconstanten  $A$  und  $B$ .

Die Bestimmung dieser Constanten bietet dadurch Schwierigkeit, dass die Verhältnisse an den Grenzen des betrachteten Zeitabschnittes weder die in der früheren Arbeit eingehaltenen, noch auch überhaupt genügend bekannt sind. Mit Sicherheit ist als Grenzbedingung nur anzuführen, dass am Anfange und zu Ende jeder einzelnen Strömungsperiode (welche einer bestimmten Stellung des

Stromesumwenders entspricht) entgegengesetzt gleiche Werthe von  $Q$  herrschen müssen. Daraus folgt aber nicht streng, dass im Augenblicke des Umkehrens der Ströme  $\frac{dQ}{dt} = 0$  sei. Die Verhältnisse sind vielmehr offenbar in gewissem Grade discontinuirlich an den Grenzen der einzelnen Strömungsperioden. Man hätte also nur eine Bedingungsgleichung zur Bestimmung der beiden Integrationsconstanten. Das somit principiell nicht völlig definirte Problem wird jedoch mit grösster Annäherung zu einem definirten, wenn man die praktisch eingehaltenen Werthe von  $a$  und  $b$  näher ins Auge fasst. Danach ist  $\frac{P}{R}$  ein äusserst kleiner Bruchtheil einer Secunde,  $cw$  dagegen, gleichfalls in Secunden gerechnet, sehr viel grösser und in Folge dessen  $b$  ein grosser Werth.

Um diesen wichtigen Punkt ausser Zweifel zu stellen, sei folgendes bemerkt. Ein Werth von  $P$  kann, weil mit Rücksicht auf das jetzt besprochene alle anderen Drahtpartien des Nebenkreises bifilar angeordnet waren, nur aus den wenigen Galvanometerwindungen resultiren. Für den daher stammenden Werth ist aber eine obere Grenze leicht anzugeben. In dem für  $P$  geltenden Ausdruck:

$$P = \iint \frac{ds \, ds_1 \cos(ds \, ds_1)}{q}$$

betrachte man einen Kreis mit dem Radius  $r$ , dessen Bogenelement  $ds$  sei. In der Ebene dieses Kreises sei ferner  $ds_1$  das Bogenelement eines concentrischen Kreises mit dem etwas grösseren Radius  $(r + \epsilon)$ . Dann ist für die Induction zwischen  $ds_1$  und dem ganzen inneren Kreise leicht zu finden:

$$ds_1 P_1 = ds_1 \int \frac{ds \cos(ds \, ds_1)}{q} = 2 ds_1 \int_{r+\epsilon}^{2r+\epsilon} \frac{dq}{q^2} \cdot \frac{2r(r+\epsilon) - (q^2 - \epsilon^2)}{\sqrt{(q^2 - \epsilon^2) \{4r(r+\epsilon) - (q^2 - \epsilon^2)\}}}$$

und für beide ganzen Kreise:

$$P_2 = 2(r + \epsilon) \pi P_1.$$

Dieser Ausdruck führt auf elliptische Integrale und ist

somit bei bekanntem  $r$  und  $\varepsilon$  in beliebiger Annäherung anzugeben. Ich habe diesen Ausdruck nun so verwerthet, dass ich  $r$  gleich dem mittleren Radius der Galvanometerumwindungen und  $\varepsilon$  gleich der Distanz der Mitten von zwei benachbarten Umwindungen setzte. Rechnet man dann bei  $m$  vorhandenen Windungen:

$$P = \frac{m^2}{2} P_2,$$

so ist darin sicher ein zu grosser Werth für  $P$  gegeben. Auf diese Weise erhielt ich als obere Grenze für  $P$ :

$$130000 \text{ mm.}$$

Andererseits ist in electromagnetischem Masse:

$$R = 7,2 \cdot 9717 \cdot 10^6 \frac{\text{mm}}{\text{sec}},$$

daher höchstens  $\frac{P}{R} = \frac{1}{537000}$  Secunde.

Diesem ausserordentlich kleinen Werthe von  $\frac{P}{R}$  gegenüber ist in Bezug auf den Werth von  $cw$  das Folgende zu sagen.  $w$  hat sich bei wiederholten Bestimmungen, welche nach der in der früheren Arbeit eingehaltenen Methode gemacht wurden, stets grösser als 1500 Ohms ergeben, meistens sogar viel grösser. Die in Farads auszu-drückende Capacität  $c$  ferner ist zwar wegen der kurzen Dauer eines einzelnen Ladungsstromes und wegen der blanken Platinbleche entschieden kleiner anzunehmen, als die Zahlen der früheren Arbeit angeben. Es dürfte aber nach allen bisher über die Capacität ausgeführten Messungen zu sagen sein, dass im äussersten Falle der gegenwärtigen Versuche  $c$  mit dem Werthe 0,000005 (d. h. 5 Mikrofarads) zu klein angerechnet sein würde. Das Product  $cw$  ist also sicher grösser, als  $\frac{1}{133}$  Secunde, und somit entschieden mehr als 4000 mal so gross als  $\frac{P}{R}$ .

Für die durch die Formeln (3) definirten Grössen  $a$  und  $b$  ergibt sich also mit Rücksicht auf die angegebenen

Werthe von  $w$ ,  $R$ ,  $cw$  und  $\frac{P}{R}$ , dass dieselben reell<sup>1)</sup> sind und dass jedenfalls  $b$  sehr gross ist, während  $a$  mindestens 16 mal kleiner ist. Es würde deshalb in dem durch Gleichung (4) dargestellten Integrale der behandelten Differentialgleichung das Glied  $Be^{-bt}$  fortgelassen werden dürfen, falls nicht etwa  $B$  gross gegenüber  $A$  sein sollte. Letzteres ist jedoch nicht anzunehmen. Sucht man nämlich eine wohl nicht zu weit von der Wahrheit abliegende Bestimmung beider Integrationsconstanten dadurch vorzunehmen, dass man für den Beginn  $t=0$  einer einzelnen Strömungsperiode  $\frac{dQ}{dt}=0$  setzt und für das Ende  $t=t_1$  die Ladung  $Q=Q_1$  nimmt, während für  $t=0$   $Q=-Q_1$  genommen wird, so ergibt sich:

$$A = - \frac{\frac{2Ew}{R+w} \cdot b}{b-a + be^{-at_1} - ae^{-bt_1}}$$

und:

$$B = \frac{\frac{2Ew}{R+w} \cdot a}{b-a + be^{-at_1} - ae^{-bt_1}}.$$

Hierin  $b = \infty$  gesetzt gibt:

$$A = - \frac{\frac{Ew}{R+w}}{1 + e^{-at_1}} \quad \text{und:} \quad B = 0.$$

Aus der ganzen Discussion folgt, dass man statt der Gleichung (4) die folgende anwenden dürfe:

$$(5) \quad Q = \frac{Ew}{R+w} + Ae^{-at}.$$

Die eine noch übrig gebliebene Integrationsconstante bestimmt sich nun in zweifelloser Weise dadurch, dass man

---

1) Imaginäre Werthe von  $a$  und  $b$  würden einen oscillirenden Verlauf der Condensatorladung während eines einzelnen Ladungsstromes bedeuten. Solche Oscillationen in Flüssigkeitszellen sind bei anderen Versuchen bekanntlich von Hrn. Bernstein wirklich beobachtet worden (Berl. Monatsber. 1871 p. 380).

für  $t = 0$  den Werth  $Q = -Q_1$  und für  $t = t_1$  als den Endpunkt einer einzelnen Strömung  $Q = Q_1$  setzt. Dadurch erhält man:

$$(6) \quad Q = \frac{Ew}{R+w} \left\{ 1 - \frac{2e^{-at}}{1+e^{-at_1}} \right\}.$$

Durch die erlaubten Vernachlässigungen, wodurch man zu dieser Gleichung gelangt ist, ist übrigens die Rücksicht auf Extraströme nicht ganz und gar bei Seite gesetzt. Der Werth von  $P$  ist vielmehr in  $a$  noch enthalten. Würde man geradezu  $P = 0$  setzen, so hätte in der Gleichung (6)  $a$  den Minimalwerth:

$$(7) \quad a = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)$$

(man vgl. die Gleichung (3) der früheren Arbeit, in der nur ein anders gelegener Anfangspunkt der Zeitzählung zu nehmen war), während strenger  $a$  nach Gleichung (3) zu beurtheilen oder auch mit genügender Annäherung folgendermassen auszudrücken ist:

$$(8) \quad a = \frac{1}{\frac{2P}{R}} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4w}{R} \cdot \frac{P}{R} \cdot \frac{1}{cw}} \right\}.$$

Die während einer einzelnen Strömungsperiode im Convectionsstrome entwickelte Wärme:

$$M \int_0^{t_1} \frac{Q^2}{w} dt$$

lässt sich nunmehr berechnen. Man findet:

$$(9) \quad M \int_0^{t_1} \frac{Q^2}{w} dt = Mw \left( \frac{E}{R+w} \right)^2 t_1 \left\{ 1 - \frac{2}{at_1} \cdot \frac{1-e^{-at_1}}{1+e^{-at_1}} \right\}.$$

Werden nun während der Zeit  $T$   $n$  Stromesumwendungen vorgenommen, so dass  $t_1 = \frac{T}{n}$  ist, so ist die gesammte während  $T$  im Convectionsstrome entwickelte Wärme:

$$(10) \quad M \int_0^T \frac{Q^2}{w} dt = Mw \left( \frac{E}{R+w} \right)^2 T \left\{ 1 - \frac{2n}{aT} \cdot \frac{1-e^{-\frac{aT}{n}}}{1+e^{-\frac{aT}{n}}} \right\}.$$

Das in den Versuchen angewandte  $T$  beträgt eine grosse Anzahl von Secunden und ebenso ist  $a$ , dessen Minimalwerth durch Gleichung (7) gegeben ist, eine erhebliche Zahl. Der vorstehende Ausdruck ist demnach für  $n = 1$  nahezu gleich:

$$Mw \left( \frac{E}{R+w} \right)^2 T.$$

Mit wachsendem  $n$  bis zu  $n = \infty$  nimmt er alsdann bis zur Null ab.

In der Flüssigkeitszelle wird dann ausserdem durch Drehung der electrolytischen Molecüle Wärme entwickelt. Dieselbe ist für die einzelne Drehung jedenfalls Function der darauf verwandten Zeit  $t_1$ . Ausserdem ist sie natürlich der Anzahl  $n$  der Umdrehungen proportional. Ganz allgemein möge deshalb die Wärmemenge zunächst ausgedrückt werden durch:

$$(11) \quad n F \left( \frac{T}{n} \right).$$

Auf der anderen Seite soll nun die Wärmemenge berechnet werden, welche gleichzeitig an dem Drahtthermometer entwickelt wird. Da der Neusilberdraht dieses Thermometers einen Widerstand von 5,4 S.-E. bot, während  $R=7,2$  S.-E. war, so beträgt die Wärmemenge für die einzelne Periode  $t_1$ :

$$\frac{5,4}{7,2} R M \int_0^{t_1} i^2 dt = 0,75 M R \int_0^{t_1} i^2 dt.$$

Nach Gleichung (2) ist aber:

$$\int_0^{t_1} i^2 dt = \int_0^{t_1} \frac{Q^2}{w^2} dt + c^2 \int_0^{t_1} \left( \frac{dQ}{dt} \right)^2 dt + \frac{2c}{w} \int_0^{t_1} Q \frac{dQ}{dt} dt.$$

Das letzte Integral rechter Hand kann auch gesetzt werden:

$$\frac{c}{w} \int_0^{t_1} \frac{d(Q^2)}{dt} dt = \frac{c}{w} (Q_1^2 - Q_0^2).$$

$Q_0$  ist aber entgegengesetzt gleich  $Q_1$  und folglich das Integral Null. Mithin ist:

$$(12) \quad \int_0^{t_1} i^2 dt = \int_0^{t_1} \frac{Q^2}{w^2} dt + c^2 \int_0^{t_1} \left( \frac{dQ}{dt} \right)^2 dt.$$

Man findet mit Benutzung von Gleichung (6):

$$(13) \quad c^2 \int_0^{t_1} \left( \frac{dQ}{dt} \right)^2 dt = 2ac^2 \left( \frac{Ew}{R+w} \right)^2 \cdot \frac{1-e^{-at_1}}{1+e^{-at_1}},$$

und mit Hinzuziehung von Gleichung (9):

$$(14) \quad 0,75 MR \int_0^{t_1} i^2 dt = 0,75 MR \left( \frac{E}{R+w} \right)^2 t_1 \left\{ 1 + \frac{2}{at_1} (a^2 c^2 w^2 - 1) \frac{1-e^{-at_1}}{1+e^{-at_1}} \right\}.$$

Für den Zeitraum  $T$  ist dann:

$$(15) \quad 0,75 MR \int_0^T i^2 dt = 0,75 MR \left( \frac{E}{R+w} \right)^2 T \left\{ 1 + \frac{2n}{aT} (a^2 c^2 w^2 - 1) \frac{1-e^{-\frac{aT}{n}}}{1+e^{-\frac{aT}{n}}} \right\}.$$

Der hier vorkommende Werth  $a^2 c^2 w^2$  ist im Minimum:

$$= \frac{1}{c^2} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)^2 \cdot c^2 w^2 = \left( 1 + \frac{w}{R} \right)^2,$$

und folglich sind beide Glieder rechter Hand positiv. Für  $n=1$  ist der Werth von Gleichung (15) nahezu gleich:

$$0,75 MR \left( \frac{E}{R+w} \right)^2 T \left\{ 1 + \frac{2a^2 c^2 w^2}{aT} \right\}$$

und nimmt dann für wachsendes  $n$  bis  $n = \infty$  zu bis zu:

$$0,75 MR \left( \frac{E}{R+w} \right)^2 T a^2 c^2 w^2.$$

Wenn man jetzt die Summen von Gleichung (10) und (11) vergleicht mit Gleichung (15), so gewinnt man ein Urtheil über die gleichzeitig am Flüssigkeitsthermometer und Drahtthermometer angezeigten Wärmeentwickelungen.

Das Bisherige gilt für solche Kräfte  $E$ , die unter der zur Zersetzung erforderlichen Potentialdifferenz liegen. In

einigen der gleich mitzutheilenden Versuchsreihen sind indessen mit Weglassung der Verzweigung auch grössere Kräfte angewandt worden, wobei gleichzeitig also andere Widerstände  $R$  eingeschaltet waren. Für einen solchen Fall tritt directe Zersetzung und damit eine neue electromotorische Kraft ein, sobald der Werth von  $Q$  die Zersetzungspotentialdifferenz erreicht hat. Ist dann der Widerstand der Flüssigkeit für einen zersetzenden Strom  $R_1$ , so ist die davon direct herrührende Wärmeentwicklung am Flüssigkeitsthermometer und am Drahtthermometer parallel verlaufend und nur in dem constanten Verhältnisse  $\frac{R_1}{X \cdot R}$  verschieden, wo  $X$  der für 0,75 eintretende Factor ist.

Ausserdem findet aber am Flüssigkeitsthermometer bei definitiver Zersetzung eventuell noch eine besondere Wärmeentwicklung statt, wenn die zunächst activ abgeschiedenen Gase in der Flüssigkeitszelle selbst in den inactiven Zustand übergehen.<sup>1)</sup>

Zu diesen mit den zersetzenden Strömen verbundenen Wärmeproductionen sind jedoch stets noch die durch die Gleichungen (10), (11) und (15) ausgedrückten hinzuzurechnen, welche für diejenigen Stadien der einzelnen Strömungen gelten, während welcher die Werthe von  $Q$  unter den Zersetzungspotentialdifferenzen liegen. In der Formel (15) sind dann nur für den Factor 0,75 entsprechend andere Werthe  $X$  einzusetzen.

§. 3. Mit den vorstehenden Formeln mögen jetzt die nachfolgenden Versuchsergebnisse verglichen werden. In denselben sind die nach aussen stattfindenden Wärmeverluste der Thermometer gemäss den Angaben des §. 1 berücksichtigt und allenfallsige kleine Veränderungen der Umgebungstemperatur bereits in Anrechnung gebracht. Alle Versuche sind auf die Dauer  $T = 600$  Secunden berechnet, obschon nur diejenigen mit geringeren Temperaturerhöhungen wirklich so lange fortgesetzt wurden.

---

1) Man sehe Bosscha, Pogg. Ann. CIII p. 513.



## Versuchsreihe I.

 $E = 0,62$  Grove's.  $R = 7,2$  S.-E.

Nr.	$n$ für die Dauer von 600 Secunden.	Temperaturerhöhungen	
		am Flüssigkeits- thermo- meter $\Delta t$ (Fl.)	am Drath- thermo- meter $\Delta t$ (Dr.)
1	28160	0,74° C.	0,38° C.
2	66000	1	0,92
3	31240	0,6	0,48
4	71200	0,8	1,2
5	33880	0,65	0,5
6	74800	0,8	1,1

Jetzt vorübergehend mit  $E = 2$  Grove's und  $R = 10$  S.-E. Zersetzung vorgenommen gibt gleichfalls auf 600 Secunden berechnet:

7	1	12,2	2,8
---	---	------	-----

Wieder schnell wechselnde Ströme mit  $E = 0,62$  und  $R = 7,2$ :

8	74800	0,66	0,9
9	21340	0,73	0,35
10	61600	1,3	1,1

## Versuchsreihe II.

Mit neuer Füllung des Flüssigkeitsthermometers gemacht und darum wegen geänderten Wasserwerthes etc. nicht genau vergleichbar mit der vorigen Reihe.

 $E = 0,62$  Grove's.  $R = 7,2$  S.-E.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
11	25520	0,45	0,33
12	66000	0,7	0,96
13	20680	0,55	0,35
14	600	unmerklich	unmerklich.

## Versuchsreihe III.

Neu gefüllt.  $E = 0,62$  Grove's.  
 $R = 7,2$  S.-E.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
15	69520	0,76	1,1
16	24860	0,7	0,5
17	66000	0,9	1,4
18	25300	0,55	0,4
19	63360	0,82	1,42
20	24860	0,55	0,47

Jetzt kurzes Zersetzen mit  $E = 2$  Grove's und  $R = 10$  S.-E.

21	1	11,4	1,85
----	---	------	------

## Versuchsreihe IV.

Neue Füllung.  $E = 0,58$  Grove.  
 $R = 7,2$  S.-E.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
22	67760	0,78	0,72

Jetzt  $E = 2$  Grove's.  $R = 60$  S.-E.

23	70400	0,9	0,84
----	-------	-----	------

Jetzt einfach zersetzend unter denselben Verhältnissen von  $E$  und  $R$ .

24	1	5,9	1,2
----	---	-----	-----

Wieder häufig umgewendet.

25	70400	1,34	1,12
----	-------	------	------

Jetzt  $E = 2$  Grove's.  $R = 30$  S.-E.

26	72160	2,8	3,5
----	-------	-----	-----

Wieder  $E = 0,58$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.

27	71280	0,9	0,8
----	-------	-----	-----

## Versuchsreihe V.

Neue Füllung.  $E = 2$  Grove's.  
 $R = 30$  S.-E.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
28	26840	3,88	7,12

Von jetzt ab  $R = 60$  S.-E.

29	25960	1,34	2,64
30	73392	0,64	1,72
31	68200	0,62	1,46
32	25520	1,56	2,74
33	9856	1,9	2,54
34	78320	0,44	1,16

Wieder  $R = 30$  S.-E.

35	79200	1,36	3,96
----	-------	------	------

## Versuchsreihe VI.

$E = 0,58$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.

Während dieser Versuchsreihe, die ohne neue Füllung begonnen wurde, ist der Flüssigkeitsinhalt nur noch ein sehr geringer und trocknet in bemerkbarer Weise noch weiter aus.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
36	70400	0,72	1,3
37	28160	0,96	1,06
38	59400	0,76	1,56
39	27896	0,64	0,64
40	63360	0,72	1,06
41	14696	0,2	0,16
42	49720	0,54	0,74

Jetzt ein Tropfen neuer Flüssigkeit zugefügt.

$E = 2$  Grove's.  $R = 60$  S.-E.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
43	23760	1,86	2,96
44	10296	1,9	2,66
45	55000	0,9	2,1
46	11616	1,8	2,46

$E = 0,58$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.

47	12496	0,5	0,76
48	51920	0,8	1,76
49	13640	0,36	0,32

## Versuchsreihe VII.

Neue Füllung.

$E = 0,58$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
50	70400	0,3	0,96
51	56470	0,75	1,25
52	26400	0,66	0,6

$E = 0,62$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.

53	23760	0,74	0,55
54	79200	0,48	1,52
55	44000	0,98	1,08
56	9240	0,26	0,24

$E = 2$  Grove's.  $R = 60$  S.-E.

57	9504	1,88	2,5
58	36080	1,02	1,96
59	79200	0,44	1,16
60	33880	1,08	1,82

## Versuchsreihe VIII.

Nach einigen Stunden Pause  
sich an die vorige Reihe an-  
schliessend:

$E = 0,58$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
61	29480	0,88	0,8

$E = 0,44$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.  
gibt so kleine Wirkungen, dass die  
Vergleiche unsicher werden.

$E = 0,53$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.

62	33880	0,46	0,7
63	76560	0,34	0,78
64	47080	0,7	0,9
65	14520	0,46	0,26
66	30360	0,62	0,68

## Versuchsreihe IX.

Neue Füllung.  $E = 0,86$  Grove.  
 $R = 7,2$  S.-E.

Nr.	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)
67	24200	1,5	2,18
68	70400	0,98	2,72
69	73920	1,2	2,9
70	9152	1,08	1,44
71	42504	1,76	4,8

$E = 3$  Grove's.  $R = 60$  S.-E.

72	24640	3,28	7,6
73	82720	1,24	4,28
74	9152	3,76	6,8
75	50160	1,68	5,88

$E = 0,86$  Grove.  $R = 7,2$  S.-E.

76	48840	2	5,82
77	47520	2,2	6,32
78	29040	1,74	4,54
79	65120	1,54	5,24

Die mitgetheilten Versuche sind in der angegebenen Reihenfolge ausgeführt worden. Zur besseren Uebersicht mögen jetzt die wichtigsten Reihen nach den Werthen von  $E$  und den Umwendungszahlen  $n$  geordnet nochmals zusammengestellt werden, unter Hinzufügung der mittleren Verhältnisszahlen von  $\Delta t$  (Fl.) zu  $\Delta t$  (Dr.). Dabei sind die mit kleineren  $E$  ausgeführten Versuche getrennt aufgeführt, je nachdem sie vor oder nach Versuchen mit derartig grossen  $E$  lagen, für welche Zersetzung möglich war.

## Reihe VIII.

$E$	$n$	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)	Mittelwerthe von		$\frac{\Delta t \text{ (Fl.)}}{\Delta t \text{ (Dr.)}}$
				$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)	
Grove 0,53	14520	0,46° C.	0,26° C.	—	—	1,77
—	30360	0,62	0,68	} 0,54	0,69	0,78
—	33880	0,46	0,7			
—	47080	0,7	0,9	—	—	0,78
—	76560	0,34	0,78	—	—	0,44
0,58	29480	0,88	0,8			1,1

## Reihe VI.

<i>E</i>	<i>n</i>	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)	Mittelwerthe von		$\frac{\Delta t \text{ (Fl.)}}{\Delta t \text{ (Dr.)}}$
				$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)	
Grove						
0,58	14696	0,2° C.	0,16° C.	—	—	1,25
—	27896	0,64	0,64	} 0,8	0,85	0,94
—	28160	0,96	1,06			
—	49720	0,54	0,74			
—	59400	0,76	1,56	} 0,74	1,31	0,57
—	63360	0,72	1,06			
—	70400	0,72	1,3			
2	10296	1,9	2,66	} 1,85	2,56	0,72
—	11616	1,8	2,46			
—	23760	1,86	2,96			
—	55000	0,9	2,1	—	—	0,43
0,58	12496	0,5	0,76	} 0,43	0,54	0,8
—	13640	0,36	0,32			
—	51920	0,8	1,76			

## Reihe VII.

0,58	26400	0,66	0,6	—	—	1,1
—	56470	0,75	1,25	—	—	0,6
—	70400	0,3	0,96	—	—	0,31
0,62	9240	0,26	0,24	—	—	1,08
—	23760	0,74	0,55	—	—	1,34
—	44000	0,98	1,08	—	—	0,91
—	79200	0,48	1,52	—	—	0,32
2	9504	1,88	2,5	—	—	0,75
—	33880	1,08	1,82	} 1,05	1,89	0,55
—	36080	1,02	1,96			
—	79200	0,44	1,16			

## Reihe II.

0,62	600	0	0	—	—	—
—	20680	0,55	0,35	} 0,5	0,34	1,47
—	25520	0,45	0,33			
—	66000	0,7	0,96			

## Reihe I.

<i>E</i>	<i>n</i>	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)	Mittelwerthe von $\Delta t$ (Fl.) $\Delta t$ (Fl.)		$\frac{\Delta t \text{ (Fl.)}}{\Delta t \text{ (Dr.)}}$
Grove						
0,62	28160	0,74	0,38	} 0,66	0,44	1,5
—	31240	0,6	0,48			
—	33880	0,65	0,5			
—	66000	1	0,92	—	—	1,09
—	71200	0,8	1,2	} 0,8	1,15	0,7
—	74800	0,8	1,1			
Nach vorausgegangener Zersetzung:						
0,62	21340	0,73	0,35	—	—	2,09
—	61600	1,3	1,1	—	—	1,18
—	74800	0,66	0,9	—	—	0,73

## Reihe III.

0,62	24860	0,7	0,5	0,6	0,46	1,3
—	24860	0,55	0,47			
—	25300	0,55	0,4			
—	63360	0,82	1,42	0,83	1,31	0,63
—	66000	0,9	1,4			
—	69520	0,76	1,1			

## Reihe V.

2	9856	1,9	2,54	—	—	0,75
—	25520	1,56	2,74	1,45	2,69	0,54
—	25960	1,34	2,64			
—	68200	0,62	1,46	0,63	1,59	0,40
—	73392	0,64	1,72			
—	78320	0,44	1,16	—	—	0,38

## Reihe IX.

0,86	9152	1,08	1,44	—	—	0,75
—	24200	1,5	2,18	—	—	0,69
—	42504	1,76	4,8	—	—	0,37
—	70400	0,98	2,72	1,09	2,81	0,39
—	73920	1,2	2,9			

<i>E</i>	<i>n</i>	$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)	Mittelwerthe von		$\frac{\Delta t \text{ (Fl.)}}{\Delta t \text{ (Dr.)}}$
				$\Delta t$ (Fl.)	$\Delta t$ (Dr.)	
3	9152	3,76	6,8	—	—	0,55
—	24640	3,28	7,6	—	—	0,43
—	50160	1,68	5,88	—	—	0,29
—	82720	1,24	4,28	—	—	0,29
0,86	29040	1,74	4,54	—	—	0,38
—	47520	2,2	6,32	2,1	6,07	0,34
—	48840	2	5,82			
—	65120	1,54	5,24	—	—	0,29

§. 4. Wenn in den mitgetheilten Zahlen auch mehrfache nicht unerhebliche Schwankungen vorkommen, die bei dem difficiilen Charakter der ausgeführten Versuche begreiflich erscheinen, so dürften sich doch einige bedeutungsvolle Schlüsse aus denselben mit Bestimmtheit ziehen lassen. Ich fasse das hierher Gehörige folgendermassen zusammen.

1. Von den durch kleinere *E* (0,53 bis 0,86 Grove) in der Flüssigkeitszelle entwickelten Wärmemengen scheint der durch Gleichung (10) des §. 2 ausgedrückte Antheil der unbedeutendere zu sein. Der Versuch Nr. 14 ergibt nämlich für  $n=600$  (die kleinste angewandte Umwendungszahl) eine unmerkliche Wirkung. Für grössere Umwendungszahlen müsste also alles der Gleichung (10) Entsprechende noch geringer ausfallen. Daraus ist indessen nicht gerade zu schliessen, dass auch für alle anderen Versuchsreihen die Wärmewirkung des Convectionstromes gänzlich fortfalle. Es hängt das vielmehr wesentlich von dem Werthe von *w* ab, welcher bei einer bestimmten Füllung und Versuchsreihe in der Flüssigkeitszelle herrschte. Nach Ausführung der Versuchsreihe II., worin der Versuch Nr. 14 enthalten ist, wurde *w* zu rund 6000 S.-E. gefunden. Der Ausdruck (10) schreibt sich aber bei  $n = T = 600$  in Betracht, dass *a* stets eine erhebliche Zahl ist, mit genügender Annäherung:

$$M \int_0^T \frac{Q^2}{w} dt = Mw \left( \frac{E}{R + w} \right)^2 \cdot 600 = 2,37 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{E^2}{w} \cdot 600.$$

Drückt man  $E = 0,62$  Grove und  $w = 6000$  S.-E. in Weber'schem electromagnetischen Masse aus, so ergibt sich hierfür der Werth 0,000 034, wobei das Kilogramm Wasser zu Grunde liegt. Für das Gramm Wasser erhält man also 0,034°, und da der Wasserwerth der Flüssigkeitszelle in der Versuchsreihe II etwa 0,6 gr war, so entspricht das einer Temperaturerhöhung von 0,06°, die sich allerdings der Beobachtung entziehen konnte.

Der eben berechnete Werth kann aber in anderen Versuchsreihen mit geändertem  $w$  und anderm Wasserwerthe (über welche beiden Umständen stets nur eine ungefähre Kenntniss möglich ist) bis zum 6fachen gesteigert vorkommen. Es ist danach die im Convectionsstrome entwickelte Wärme zwar in der Regel von geringerem Einflusse auf die Wärmeentwicklung der Flüssigkeitszelle überhaupt, darf aber nicht ganz vernachlässigt werden. Jedenfalls aber hat man ihren Betrag stets zu hoch angerechnet, wenn man die für das kleinste  $n$  jeder Versuchsreihe (wobei stets an ausschliessliche Anwendung kleiner  $E$  gedacht wird) beobachtete Wärme des Flüssigkeitsthermometers ganz auf ihre Rechnung bringt.

Da nun die mit kleinen  $E$  ausgeführten Versuchsreihen wenigstens im Anfange durchweg ein kräftiges Steigen der Werthe  $\Delta t$  (Fl.) mit wachsendem  $n$  zeigen, so folgt mit Bestimmtheit, dass ein erheblicher Antheil derselben bei grösserem  $n$  der Gleichung (11) des §. 2 entspricht, dass es also eine entschiedene Wärmeentwicklung durch Drehen der electrolytischen Molecüle gibt.

2. Nach der in der vorigen Nummer angestellten Berechnung ist mit Bestimmtheit zu sagen, dass in dem in Gleichung (12) des §. 2 gegebenen Ausdruck für das Integral  $\int_0^{t_1} i^2 dt$  das erste Glied rechter Hand zu keinen bemerkbaren Wärmeentwickelungen führen wird, da dasselbe in der Gleichung (15) in dem Verhältnisse  $\frac{0,75 R}{w}$

kleiner auftritt, als das in der vorigen Nummer behandelte Integral. Die Gleichung (15) reducirt sich demnach praktisch auf:

$$0,75 MR \int_0^T i^2 dt = 0,75 MR \left( \frac{E}{R + w} \right)^2 \cdot 2 n a c^2 w^2 \frac{1 - e^{-\frac{aT}{n}}}{1 + e^{-\frac{aT}{n}}}.$$

Dieser Ausdruck ist für nicht zu grosse  $n$  nahezu gleich:

$$1,5 n M R E^2 \cdot a c^2.$$

Wenn man  $a$  und  $c$  hierin constant dächte, so müsste für kleine  $E$ , wo der vorstehende Werth die ganze Wärmeentwicklung am Drahtthermometer bedeutet, diese Wärmeentwicklung mit wachsendem  $n$  in demselben Masse wachsen. Das möge an folgender Zusammenstellung geprüft werden, in der für die wichtigsten Versuchsreihen (alle mit Ausnahme der nicht hierher gehörigen IV und V und der durch Austrocknung der Flüssigkeitszelle gestörten VI) die Temperaturerhöhungen des Drahtthermometers dividirt durch  $n \cdot 10^{-6}$  aufgeführt sind:

Reihe.	$E$	$n$	$\frac{\Delta t \text{ (Dr.)}}{n \cdot 10^{-6}}$
VIII.	0,53	14520	18
	—	32120	21
	—	47080	19
	—	76560	10
VII.	0,58	26400	23
	—	56470	22
	—	70400	14
	0,62	9240	26
	—	23760	23
	—	44000	25
	—	79200	19
	—	—	—
II.	0,62	23100	15
	—	66000	15
Reihe.	$E$	$n$	$\frac{\Delta t \text{ (Dr.)}}{n \cdot 10^{-6}}$
I.	0,62	31090	14
	—	66000	14
	—	73000	16
	0,62	21340	16
	—	61600	18
III.	—	74800	12
	0,62	25000	18
	—	66300	20
IX.	0,86	9152	158
	—	24200	90
	—	42504	113
	—	71980	39
	0,85	29040	156
	—	48180	126
	—	65120	81



Die Zahlen verlaufen regelmässig genug, um daraus zu schliessen, dass mit Ausnahme der IX. Versuchsreihe in allen übrigen die Wärmeentwicklung  $\Delta t$  (Dr.) am Drahtthermometer allerdings annähernd proportional mit den Umwendungszahlen  $n$  wächst, wenn man von den allerhöchsten Werthen von  $n$  absieht. Für die grössten  $n$  zeigt sich dagegen meistens ein entschieden kleineres Verhältniss  $\frac{\Delta t \text{ (Dr.)}}{n}$ , und ebenso tritt wohl für die ganze Reihe IX eine Abnahme dieses Verhältnisses auch bei den kleineren  $n$  hervor.

Man könnte dieses Verhalten vielleicht mit dem Einflusse erklären, welchen der Factor  $ac^2$  auf den Werth des Integrales  $\int_0^T i^2 dt$  besitzt. Dieser Factor wächst nämlich mit wachsendem  $c$  (für die in den Versuchen eingehaltenen Umstände). Nach meiner früheren Arbeit ist aber  $c$  für die Anfänge der einzelnen Strömungen, welche bei grösseren  $n$  wohl mehr in den Vordergrund treten, kleiner anzunehmen, und folglich wäre  $ac^2$  kleiner für grössere  $n$ . So verhält sich die Sache offenbar für die ganze Reihe IX, welche mit der entschieden grösseren electromotorischen Kraft ausgeführt ist. Die mit den grössten  $n$  in dieser und in den meisten anderen Reihen gefundenen Resultate, dass nämlich die Wärmeentwicklung  $\Delta t$  (Dr.) selbst abnimmt, erklären sich aber nicht in dieser Weise. Denn die äusserste nicht erreichte Grenze für die Abnahme von  $ac^2$  bei wachsendem  $n$  würde in der Constanz des Productes  $nac^2$  gegeben sein und in diesem also wirklich nicht erreichten Falle hätten constante  $\Delta t$  (Dr.) beobachtet werden müssen. Für die Erklärung dieses Punktes gibt es überhaupt auch nach jeder anderen irgendwie denkbaren Auffassung keinen inneren Anhaltspunkt. Es muss hier also ein Mangel in dem Beobachtungsverfahren vorliegen, der übrigens leicht einzusehen ist.

Der mir zu Gebote stehende Rotationsumwender war nämlich leider schon ein wenig abgenutzt, so dass die

Contactfedern namentlich bei schnellem Spiele desselben nicht ganz stossfrei bleiben konnten. Auf die Contactfedern ausgeübte Stösse können aber, da die Schwingungsdauer der nicht sehr starken Federn für transversale Schwingungen entschieden über der Dauer der kürzesten angewandten Ströme lag, einzelne Stromesumwendungen namentlich bei schnellster Gangart ganz aus dem Spiele gebracht haben, so dass dann thatsächlich eine kleinere als die angerechnete Zahl  $n$  gültig war. Für die höchsten  $n$  sind die Beobachtungen also einfach nicht mehr zuverlässig.

Schliesst man diese Beobachtungen demgemäss aus, so wäre nur in der Reihe IX bei Anwendung der grösseren Kraft  $E = 0,86$  eine deutliche Veränderung von  $c$  bei wachsendem  $n$  wahrzunehmen, während in den Reihen für kleinere  $E$  ziemlich constante Capacitäten im Spiele sind. Die Constanz von  $c$  ist hier aber nach allen früheren Erfahrungen natürlich nur dahin zu verstehen, dass die Totalwerthe im Sinne der obigen Berechnungen constant sind. Das könnte wesentlich dadurch bedingt sein, dass vor Ablauf des für eine einzelne Strömung angewandten Zeitintervalles schon mit einiger Annäherung der überhaupt erreichbare höchste Ladungswerth für  $Q$  wirklich erreicht ist.

Ueber die so zu verstehenden Durchschnittswerthe der Capacitäten dürften noch folgende Angaben von Interesse sein. Wenn man von der durch Gleichung (7) gegebenen Grenzformel:

$$a = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)$$

Gebrauch macht, so gewinnt man bei den angegebenen Werthen der einzelnen hier in Betracht kommenden Grössen einen ersten rohen Annäherungswerth für  $a$ , der im höchsten Falle um etwa 10% zu klein ist. Damit wäre an Stelle der in der gegenwärtigen Nummer benutzten Formel für die Drahtwärme zu schreiben:

$$1,5 n M E^2 \cdot c,$$

und hieraus lässt sich also eine ungefähre Werthbestimmung von  $c$  für die einzelnen Versuche ableiten. Die folgende Zusammenstellung enthält die den Mittelwerthen der Verhältnisszahlen  $\frac{\Delta t(\text{Dr.})}{n \cdot 10^{-6}}$  entsprechenden  $c$  für die Versuchsreihen mit kleineren  $E$  und die den Grenzwerten desselben Verhältnisses entsprechenden  $c$  der Reihe IX.

Reihe.	$E$	Mittel von $\frac{\Delta t(\text{Dr.})}{n \cdot 10^{-6}}$	$c$ in Mikro- farads.	Reihe.	$E$	Mittel von $\frac{\Delta t(\text{Dr.})}{n \cdot 10^{-6}}$	$c$ in Mikro- farads.
VIII.	0,53	19,3	17	I.	0,62	15,6	10
VII.	0,58	22,5	16	III.	0,62	19	12
	0,62	24,7	16	IX.	0,86	158	52
II.	0,62	15	$9\frac{1}{2}$			39	13

Man sieht, dass alle vorkommenden  $c$  entschieden über derjenigen untersten Grenze (5 Mikrofarads) liegen, welche bei den Berechnungen des §. 2 ins Auge gefasst wurde. Dass die Werthe von  $c$  für die einzelnen Versuchsreihen bedeutende Unterschiede zeigen, kann nicht auffallen, da die einzelnen Reihen stets mit erneuerter Zusammenstellung der Flüssigkeitszelle gemacht wurden. Uebrigens dürfte es Beachtung verdienen, dass die verschiedenen Versuchsreihen im ganzen eine grösser werdende Condensatorcapacität im Laufe der Zeit anzeigen, was vielleicht auf eine allmählich sich ändernde Beschaffenheit der Platinbleche durch viele Versuche, namentlich durch wiederholte Versuche mit zersetzenden Strömen hindeutet. (Man vergleiche hierüber das später unter Nr. 5 Angegebene. Vielleicht wäre auch das in der früheren Arbeit p. 583 und 591 über die Steigerung der Beweglichkeit der electrolytischen Molecüle Gesagte zu vergleichen.) Weiter ist noch bemerkenswerth der anfänglich so sehr viel grössere Werth von  $c$  in der Reihe IX, der einzigen Reihe, welche mit einer von der Zer-

setzungspotentialdifferenz nicht mehr weit entfernten electromotorischen Kraft durchgeführt ist.

3. Vergleicht man für diejenigen Reihen, welche mit unterhalb der Zersetzungspotentialdifferenz gelegenen Kräften  $E$  gemacht sind, die gleichzeitigen Wärmeentwickelungen  $\Delta t(\text{Fl.})$  und  $\Delta t(\text{Dr.})$ , so ergibt sich das wichtige Resultat, dass mit wachsendem  $n$  die erstere viel langsamer fortschreitet als die letztere. In der geordneten Zusammenstellung des §. 3 sind zur Bestätigung dieses Punktes in der letzten Colonne die Verhältnisszahlen  $\frac{\Delta t(\text{Fl.})}{\Delta t(\text{Dr.})}$  aufgeführt, die also mit wachsendem  $n$  stark abnehmen. Das ist sogar deutlich an der sonst gestörten Versuchsreihe VI zu sehen. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass, so verschieden auch die Verhältnisse der Flüssigkeitszelle für die verschiedenen Versuchsreihen sein mögen (durch anderen Wasserwerth, Querschnitt etc. bei stets neu gemachter Füllung), doch innerhalb der einzelnen Reihen der Vergleich mit der gleichzeitigen Wärmeentwicklung am Drahtthermometer recht sicher geführt werden kann, so dass das angeführte Resultat ganz ausser Zweifel steht. Hierdurch ist zunächst ein neuer Beweis dafür geliefert, dass bei diesen Versuchen die electricen Strömungen durchaus nicht in gleicher Weise die Flüssigkeitszelle und den Draht durchlaufen. Denn da hier von secundären chemischen Wärmewirkungen in der Flüssigkeitszelle keine Rede sein kann, so hätten in diesem Falle constante Verhältnisse  $\frac{\Delta t(\text{Fl.})}{\Delta t(\text{Dr.})}$  innerhalb jeder Versuchsreihe herrschen müssen. Der vorliegende Beweis gegen eine derartige Annahme ist wohl der directeste, der geführt werden kann, weil er sich an Stromeswirkungen anschliesst, welche innerhalb der Flüssigkeitszelle selbst zu beobachten sind.

Ein weiterer Schluss lässt sich aus diesem Resultate betrefis der in Nr. 1 des gegenwärtigen Paragraphen besprochenen Wärmeentwicklung ziehen, welche dem Drehen der electrolytischen Molecüle entspringt. Da nämlich die-

ses Resultat auch deutlich hervortritt in der Versuchsreihe II, bei der nach Nr. 1 die ganze Wärmeentwicklung am Flüssigkeitsthermometer auf Drehwärme kommt, so gilt es auch speciell für den Vergleich der letzteren mit der im Draht entwickelten Wärme. Hierfür sind übrigens auch in den anderen Versuchsreihen überall entschiedene Beweise gegeben, wenn man die in Nr. 1 des gegenwärtigen Paragraphen gemachten Angaben im Auge behält und speciell bedenkt, dass die etwaige Wärmeentwicklung des Convectionsstromes sehr wenig veränderlich mit  $n$  ist.

Man hat also die durch Formel (11) des §. 2 ausgedrückte Wärme  $nF\left(\frac{T}{n}\right)$  langsamer wachsend mit wachsendem  $n$ , als die in der vorigen Nummer behandelte Wärme:  
 $1,5 n MRE^2 \cdot ac^2$ .

Daraus folgt, dass für eine einzelne Strömung  $F\left(\frac{T}{n}\right)$  abnimmt, wenn  $n$  wächst. Die Beschleunigung der electrolytischen Molecüle ist also eine grössere, wenn die Drehungen derselben weniger schnell aufeinander folgen und somit überschüssige electriche Drehkräfte längere Zeit hindurch thätig sind.

4. Für diejenigen grösseren  $E$  (2 und 3 Grove's), welche über der Zersetzungspotentialdifferenz liegen, kommt im allgemeinen bei häufigem Stromeswechsel sowohl die Wärmewirkung der zersetzenden Ströme, als auch diejenige der Ladungsströme und der Drehungen zur Geltung.

Was zunächst die Wärmeentwickelungen am Drahtthermometer betrifft, so darf hier die Wärmewirkung der Ladungsströme zum Theil vielleicht nicht mehr mit Ver-

nachlässigung des Factors  $\frac{1 - e^{-\frac{aT}{n}}}{1 + e^{-\frac{aT}{n}}}$  berechnet werden,

wie es in Nr. 2 geschah, da  $R$  hier viel grösser und damit  $a$ , falls die Capacität dieselbe bleibt, viel kleiner ist. Ueber die Capacitäten lässt sich in diesem Falle wenig

Sicheres sagen; man wird nur nach Analogie des unter Nr. 2 über die Kraft 0,86 Angeführten und des in der früheren Arbeit (p. 587) Gefundenen geneigt sein, dieselben grösser anzunehmen, als sie bei sonst gleicher Beschaffenheit der Flüssigkeitszelle für schwächere Kräfte oben gefunden wurden. Damit ist dann eine untere Grenze für die den Ladungsströmen entspringende Wärme anzugeben, da in deren zu Anfang von Nr. 2 gegebenen Ausdruck (worin jetzt nur wegen geänderten  $R$  der neue Factor  $X$  eintritt):

$$XMR\left(\frac{E}{R+w}\right)^2 \cdot 2nac^2w^2 \cdot \frac{1-e^{-\frac{aT}{n}}}{1+e^{-\frac{aT}{n}}}$$

$$= \text{angenähert: } 2XnME^2c \cdot \frac{1-e^{-\frac{T}{ncR}}}{1+e^{-\frac{T}{ncR}}}$$

der Theil  $c \frac{1-e^{-\frac{T}{ncR}}}{1+e^{-\frac{T}{ncR}}}$  wächst mit wachsendem  $c$  (wenigstens, so lange  $\frac{T}{ncR} > 1$  ist, wie es stets der Fall ist).

In dieser Weise berechnet sich z. B. für die in der Versuchsreihe VII angewandte Kraft  $E = 2$  Grove's, wenn man dort den Werth  $c = 16$  Mikrofarads, wie er in derselben Reihe für kleinere Kräfte oben gefunden wurde, benutzt, das Folgende. Für  $n = 9504$  wäre die der Ladungswärme entsprechende Temperaturerhöhung  $0,3^\circ$ , während am Drahtthermometer im ganzen  $2,5^\circ$  beobachtet ist. Für  $n = 34980$  wäre die Erhöhung  $1,09^\circ$ , während  $1,89^\circ$  beobachtet ist. Für  $n = 79200$  wäre mit dem verminderten Werthe  $c = 10$  Mikrofarads, wie er nach Nr. 2 für dieses grösste  $n$  etwa gelten würde, berechnet die Temperaturerhöhung der Ladungsströme sogar  $1,54^\circ$ , während nur im ganzen  $1,16^\circ$  beobachtet wurde. Indessen sind die Beobachtungen mit den grössten  $n$ , wie angegeben, nicht mehr zuverlässig.

Aehnlich ist das Resultat einer solchen Rechnung für den Fall  $E = 3$  Grove's in der Versuchsreihe IX. Hier würde für  $n = 9152$  mit  $c = 52$  Mikrofarads gerechnet eine Temperaturerhöhung von  $2,16^\circ$  durch Ladungsströme herauskommen, während im ganzen am Drahtthermometer  $6,8^\circ$  beobachtet ist. Für  $n = 82720$  berechnet sich mit  $c = 13$  Mikrofarads die Erhöhung zu  $4,71^\circ$ , während  $4,28^\circ$  beobachtet ist. Ebenso ist es mit den übrigen über diesen Punkt vorliegenden Versuchen.

Es ergibt sich aus all diesem, dass auch bei grösseren zersetzenden Kräften, wenn häufiges Stromwenden vorgenommen wird, die Ladungswärme keineswegs zu vernachlässigen ist und bei grösseren Umdrehungszahlen  $n$  sogar entschieden die Wärmewirkung der zersetzenden Ströme überwiegt. Die gesammte Wärmeentwicklung am Drahtthermometer macht, da die Wirkung der zersetzenden Ströme hiernach mit wachsendem  $n$  stark abnimmt, im ganzen einen mit wachsendem  $n$  abnehmenden Verlauf durch, der höchstens im Anfange umgekehrt eine kleine Steigung zeigt. Dass bei sehr grossem  $n$  die zersetzenden Ströme gar nicht mehr oder nur noch wenig zur Wirkung kommen, steht übrigens in voller Uebereinstimmung mit dem in der früheren Arbeit über die Wirkung starker Inductionsströme Gesagten.

Wendet man das Ergebniss, dass für sehr grosse  $n$  der Haupttheil der im Drahte überhaupt entwickelten Wärme von den Ladungsströmen herrührt, auf die Versuche Nr. 26, 28 und 35 in der ersten Zusammenstellung des §. 3 an, so ergibt sich noch eine interessante Bestätigung einer anderen in der früheren Arbeit mitgetheilten Erfahrung. Die Versuche 26 und 35 zunächst sind mit sehr grossen  $n$  und ausserdem mit  $R = 30$  S.-E. gemacht, während in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft die Versuche 25 und 34 ausgeführt sind, die sich nur durch den doppelten Werth von  $R$  von ihnen unterscheiden. Nach der für diese grossen  $n$  allein entscheidenden Formel für die Ladungswärme, wie sie zu Anfang der gegenwär-

tigen Nummer verzeichnet wurde, müssten also in dem Falle des kleineren  $R$  wegen des damit geänderten  $X$  nahezu die doppelten Drahtwärmen beobachtet worden sein, falls  $c$  für kleinere und grössere  $R$  constant wäre. Es ist aber entschieden mehr als das doppelte beobachtet worden, und das zeigt das Zutreffen der früheren Erfahrung auch hier, dass nämlich kleinere  $R$  der Zuleitungsdrähte entschieden grössere Capacitäten  $c$  der Flüssigkeitszelle bedingen (p. 593 der früheren Abhandlung).

Das gleiche Verhalten ist nun aber auch für den Versuch 28 gegenüber dem darauf folgenden 29 zu constatiren, nur nicht in ganz so starkem Masse, wie bei den anderen beiden Versuchen, weil eben beim Versuch 28 ein entschieden kleineres  $n$  vorliegt, welches wohl noch eine ausgesprochene Wirkung auch der zersetzenden Ströme einschliesst.

In engstem Zusammenhange mit den Wärmeproductionen am Drahtthermometer bei Anwendung grosser  $E$  stehen nun natürlich die gleichzeitigen Wärmeproductionen am Flüssigkeitsthermometer. Mit steigendem  $n$  ist anfänglich eine erhebliche Wirkung der zersetzenden Ströme zu beobachten, die später fast ganz der der Drehung der Molecüle entspringenden Wärme Platz macht. Die Gesamtwirkung ist eine für wachsende  $n$  abnehmende. Dass auch die Verhältnisse  $\frac{\Delta t(\text{Fl.})}{\Delta t(\text{Dr.})}$  abnehmen, ist nach allem vorangehenden verständlich.

Werden keine häufig abwechselnden, sondern dauernde, einseitige Ströme angewandt, so tritt ausserdem in der Flüssigkeitszelle eine kräftige Wärmeentwicklung hervor, die dem secundären Umwandeln der ursprünglich activ abgeschiedenen Gase in dem inactiven Zustand entspricht. Das zeigen die Versuche Nr. 7, 21 und 24 in der ersten Zusammenstellung des §. 3, in denen die am Flüssigkeitsthermometer beobachtete Wärmeentwicklung grösstentheils diesem Umstande zu verdanken ist.

5. An einigen Stellen, besonders ausgeprägt aber in



der mit den grössten Kräften gemachten Versuchsreihe IX, ist eine lebhaftere Wärmeentwicklung für die Kräfte, welche unter der Zersetzungspotentialdifferenz liegen, beobachtet worden, wenn Zersetzungen mittelst höher gelegener Kräfte vorausgegangen waren. Nach den Angaben in Nr. 2 des gegenwärtigen Paragraphen betreffs der Reihe IX bedeutet das zugleich eine grössere Capacität in der Flüssigkeitszelle und ist auf das Spiel der Gase zurückzuführen, welche noch von den Zersetzungen her an den Platinblechen restiren.

6. Wenn auch über den absoluten Werth der der Drehung der electrolytischen Molecüle entspringenden Wärmeentwicklung nach dem Vorstehenden keine genaueren Angaben zu machen sind und namentlich der der Drehung direct unterliegende Antheil der jedes mal vorhandenen Flüssigkeitsmasse unbekannt ist, so lässt sich doch sagen, dass diese Wärmeentwicklung entschieden grösser ist, als die in der unmittelbar voraufgehenden Arbeit beim Drehen von Molecularmagneten beobachtete Wärmeentwicklung, wenn man beides auf das gleiche Gewicht der gedrehten Körper bezieht. Das dürfte seinen Grund in dem einerseits flüssigen, andererseits festen Aggregatzustande der in Frage stehenden Körper haben.

Darmstadt, den 20. März 1878.

---

III. *Ueber einige neue von Hrn. Zöllner gegen meine electrodynamischen Betrachtungen erhobene Einwände; von R. Clausius.*

---

Hr. Zöllner hat in einer Entgegnung<sup>1)</sup> auf meinen letzten die Electrodynamik betreffenden Aufsatz<sup>2)</sup> die in

---

1) Wied. Ann. II. p. 604.

2) A. a. O. p. 118.

diesem zur Stütze meines electrodynamischen Grundgesetzes angestellten Betrachtungen zu widerlegen gesucht und hat dabei einige Punkte hervorgehoben, welche, wie es mir scheint, einer näheren Beleuchtung bedürfen, und deren Klarstellung vielleicht nicht ohne wissenschaftliches Interesse sein wird.

Ein Hauptpunkt, welchen Zöllner zur Stütze des Weber'schen und zur Bekämpfung meines Grundgesetzes anführt, besteht darin, dass er sagt, ich habe bei der Aufstellung meines Gesetzes mehrere ungerechtfertigte Hypothesen gemacht, während Weber, „eingedenk des Newton'schen Ausspruches *hypotheses non fingo*, sein Gesetz nur auf Grund und zur Erklärung beobachtbarer Thatsachen abgeleitet“ habe. Betrachtet man die Sache aber näher, so sieht man, dass sie sich gerade umgekehrt verhält.

Weber hat die Voraussetzung, welche Newton von den Kräften, die zwei in Punkten concentrirt gedachte Massen, unabhängig von ihren etwaigen Bewegungen, auf einander ausüben, gemacht hat, nämlich dass sie ihrer Richtung nach in die Verbindungslinie der Punkte fallen, ohne weiteres auch auf die Kräfte angewandt, welche zwei Electricitätstheilchen vermöge ihrer Bewegungen auf einander ausüben. Hierbei hat man es aber, wie ich schon in meinem früheren Aufsätze bemerkt habe, mit einem ganz anderen Falle zu thun. Für zwei ruhende Punkte gibt es gar keine andere ausgezeichnete Richtung als die ihrer Verbindungslinie; für bewegte Punkte aber sind auch die Richtungen ihrer Bewegungen ausgezeichnete Richtungen, und wenn man behauptet, dass diese Bewegungsrichtungen auf die Kraftrichtungen keinen Einfluss haben können, so ist das offenbar eine Hypothese, und zwar eine solche, die Newton, wenn er diesen Fall zu behandeln gehabt hätte, bei seiner gewohnten Vorsicht in Bezug auf Hypothesen wahrscheinlich nicht gemacht haben würde.

Ich habe dagegen über die Richtung und auch über die Grösse der Kräfte, welche zwei bewegte Electricitätstheilchen aufeinander ausüben, im voraus gar keine An-

nahme gemacht, sondern habe nur versucht, durch eine auf der Grundlage von Erfahrungssätzen ausgeführte Entwicklung zur Bestimmung der Kräfte zu gelangen.

In Bezug auf den von mir gegen das Weber'sche Grundgesetz erhobenen Einwand, dass nach ihm ein in einem ruhenden Leiter stattfindender geschlossener und constanter Strom auf ruhende Electricität eine Kraft ausüben müsste, welche in der Wirklichkeit nicht beobachtet wird, bringt Hr. Zöllner, um zu zeigen, dass diese Kraft für die Beobachtung zu klein sei, den Umstand zur Sprache, dass der diese Kraft bestimmende Ausdruck im Nenner die Grösse  $c^2$  enthält, und führt dann einen Zahlenwerth dieser Grösse an, welcher neben vier geltenden Ziffern noch zwanzig Nullen hat.

Dabei ist zunächst zu bemerken, dass der Zahlenwerth wesentlich von der Längeneinheit abhängt, welche bei der Bestimmung der eine Geschwindigkeit darstellenden Grösse  $c$  angewandt ist. In der von Zöllner angeführten Zahl ist ein Millimeter als Längeneinheit benutzt. Würde man statt dessen ein Meter oder ein Kilometer als Längeneinheit benutzen, so würden in der Zahl gleich sechs oder zwölf Nullen fortfallen. Die Zahl, für sich allein, erlaubt also noch gar keinen Schluss auf den Werth des Ausdruckes, sondern es kommt darauf an, wie die in der Zahl benutzte Längeneinheit sich zu der in dem Ausdrucke

vorkommenden, durch  $\frac{ds'}{dt}$  dargestellten Geschwindigkeit der Electricität verhält, und welchen Werth die andere darin vorkommende Grösse  $h'$  hat, welche die in der Längeneinheit des Leiters bewegte Electricitätsmenge bedeutet.

Wenn die blosse Anführung des grossen Zahlenwerthes von  $c^2$  ausreichen sollte, um zu beweisen, dass der Ausdruck für die Beobachtung verschwindend klein sei, so müssten auch alle electrodynamischen Kräfte, deren Ausdrücke ebenfalls sämmtlich  $c^2$  im Nenner enthalten, verschwindend klein sein. Da dieses nicht der Fall ist, so ist daraus ersichtlich, dass die in den Ausdrücken vor-

kommenden Factoren durch ihre Grösse sehr wohl die Grösse jenes Nenners compensiren können. Die in meinem vorigen Aufsätze angestellte Betrachtung, welche dahin führt, dass die von einem Magneten auf eine ruhende Electricitätseinheit nach der Weberschen Formel ausgeübte Kraft eine gegen gewöhnliche electrodynamische Kräfte beträchtliche Grösse haben müsste, wird also durch die Anführung jenes grossen Zahlenwerthes von  $c^2$ , der für beide Kräfte gilt, gar nicht berührt und behält ihre volle Beweiskraft.

Ich hatte in meinem früheren Aufsätze auf die von Ampère zur Erklärung des Magnetismus angenommenen Molecularströme ein besonderes Gewicht gelegt, weil bei ihnen die von Weber vorausgesetzte Doppelströmung noch unwahrscheinlicher ist, als bei galvanischen Strömen, und hatte darüber gesagt: „Wenn man sich denkt, dass die positive Electricität sich um einen negativ electrischen Kern wirbelartig herumbewege, so ist das eine den sonst vorkommenden mechanischen Vorgängen ganz entsprechende Vorstellung. Dass aber zwei verschiedene Fluida sich um denselben Mittelpunkt fort und fort in entgegengesetzten Richtungen bewegen und immer durch einander gehen sollten, scheint mir fast undenkbar.“ Diese Stelle citirt Hr. Zöllner vollständig und sagt dann, er müsse diesen Betrachtungen gegenüber bemerken, dass Weber sich über die Art, wie die Bewegung der Electricität bei den Ampère'schen Molecularströmen stattfinde, schon lange eine bestimmte Vorstellung gebildet habe, welche sich besonders erschöpfend in seiner 1871 veröffentlichten Arbeit „über das Princip von der Erhaltung der Energie“ auseinandergesetzt finde. „Auf diese Abhandlung Weber's“, fährt er fort, „möchte ich mir daher erlauben diejenigen Leser zu verweisen, welche sich etwas genauer über die Existenz und Möglichkeit Ampère'scher Molecularströme unterrichten wollen.“

Hiernach muss jeder Leser, welcher jene Abhandlung nicht wirklich zur Hand nimmt und die betreffende Stelle aufsucht, glauben, Weber habe darin eine ganz andere

Ansicht ausgesprochen als ich. Liest man aber die betreffende Stelle wirklich nach, so findet man folgendes.<sup>1)</sup> Weber nimmt an, dass zu einem ponderablen Atom ein positives und ein ebenso grosses negatives Electricitätstheilchen gehöre. Bei der Betrachtung der Bewegung der beiden Electricitätstheilchen um einander spricht er davon, dass das Verhältniss beider Theilchen in Beziehung auf Theilnahme an der Bewegung von dem Verhältniss ihrer Massen abhängt, und dass man, wenn an einem Electricitätstheilchen ein ponderables Atom hafte, die Masse desselben mit zu der des Electricitätstheilchens zu rechnen habe. Nachdem er dann das positive Electricitätstheilchen mit  $+e$  und das negative mit  $-e$  bezeichnet hat, sagt er wörtlich weiter: „Nur an diesem letztern hafte ein ponderables Atom, wodurch seine Masse so vergrössert werde, dass die Masse des positiven Theilchens dagegen als verschwindend betrachtet werden dürfe. Das Theilchen  $-e$  wird dann als ruhend, und bloss das Theilchen  $+e$  als in Bewegung um das Theilchen  $-e$  herum befindlich betrachtet werden können.“

Man sieht hieraus, dass die Vorstellung, welche Weber sich von einem Molecularstrome gebildet hat, im wesentlichen dieselbe ist, wie die, von der ich gesagt habe, dass sie den sonst vorkommenden mechanischen Vorgängen ganz entsprechend sei, nämlich wo nur die positive Electricität sich um einen negativ electrischen Kern herum bewegt. Da ich nun nachgewiesen habe, dass das Weber'sche Grundgesetz, wenn man es auf diese Art von Bewegung anwendet, zu einer Kraft führt, welche in der Wirklichkeit nicht beobachtet wird, so folgt daraus, dass das Weber'sche Grundgesetz mit seiner eigenen Vorstellung von den Molecularströmen im Widerspruche steht.

In einem seinem Aufsätze hinzugefügten Nachtrage, welcher sich in demselben Hefte dieser Annalen befindet,

---

1) Electrodynamische Massbestimmungen, insbesondere über das Princip der Erhaltung der Energie. Leipzig 1871. p. 41.

erhebt Hr. Zöllner gegen mein Grundgesetz noch folgenden sachlichen Einwand. Zwei auf der Erde in Ruhe befindliche Electricitätstheilchen machen gemeinsam diejenige Bewegung mit, welche die betreffende Stelle der Erde macht, und da nach meinem Grundgesetze zwei sich mit gleicher Geschwindigkeit parallel bewegendes Electricitätstheilchen eine electrodynamische Kraft aufeinander ausüben, so entstehe daraus ein Widerspruch mit der Erfahrung, denn „für solche Theilchen ist das Gesetz der Electrostatik experimentell begründet worden, wonach ihr Potential  $= \frac{ee'}{r}$  ist.“

Betrachtet man aber die Sache etwas näher, so findet man auch diesen Einwand vollkommen unbegründet. Bezeichnet man nämlich die Geschwindigkeit des betreffenden Punktes der Erde, dessen Bewegung für die experimentelle Untersuchung als geradlinig und constant angesehen werden kann, mit  $w$ , so sind die Componenten der Kraft, welche ein Theilchen  $e$  mit den Coordinaten  $x, y, z$  von einem Theilchen  $e'$  mit den Coordinaten  $x', y', z'$  erleidet, wenn beide relativ zur Erde in Ruhe sind, nach meinem Grundgesetze:

$$-ee' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} (1 - kw^2); \quad -ee' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} (1 - kw^2); \quad -ee' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} (1 - kw^2),$$

während sie nach der von Zöllner angeführten electrostatischen Potentialformel sei würden:

$$-ee' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}; \quad -ee' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}; \quad -ee' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}.$$

Die für die beiden Fälle geltenden Ausdrücke unterscheiden sich also nur durch den constanten Factor  $1 - kw^2$ . Dieser constante Factor hat auf die Formeln denselben Einfluss, wie wenn die Maasseinheit, nach welcher die Electricitätsmengen  $e$  und  $e'$  gemessen wer-

den, ein wenig geändert würde. Da wir nun aber die Maasseinheit, nach welcher wir die Electricität messen, nur aus der von ihr ausgeübten Kraft entnehmen, so können wir natürlich eine in constanter Weise stattfindende Aenderung der Kraft nicht bemerken.

Während Hr. Zöllner auf der einen Seite, wie vorstehend und in meinem früheren Aufsätze besprochen ist, mein Grundgesetz entschieden und mit einer gewissen Heftigkeit bekämpft, kommen andererseits Stellen vor, in welchen er zu zeigen sucht, dass mein Grundgesetz eigentlich gar nicht neu sei, sondern im wesentlichen mit dem Weber'schen übereinstimme, indem meine Potentialformel durch einige „rationelle Vereinfachungen“ auf die Weber'sche zurückgeführt werden könne.

In dieser Beziehung scheint es mir zweckmässig, die drei von Weber, Riemann und mir für das electrodynamische Potential aufgestellten Formeln, welche ich an einem anderen Orte schon einmal zur Vergleichung zusammengestellt habe, noch etwas vollständiger und unter einem zur Unterscheidung der charakteristischen Eigenthümlichkeiten besonders geeigneten Gesichtspunkte zu betrachten.

Wenn zwei Punkte sich bewegen, so kann man bekanntlich ausser den absoluten Bewegungen der beiden einzelnen Punkte auch die relative Bewegung beider Punkte zusammen betrachten. Unter der Bezeichnung relative Bewegung werden aber noch zwei wesentlich von einander verschiedene Begriffe verstanden. Seien  $x, y, z$  und  $x', y', z'$  die rechtwinkeligen Coordinaten der beiden Punkte zur Zeit  $t$ , so dass:

$$\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{dx'}{dt}, \frac{dy'}{dt}, \frac{dz'}{dt}$$

die Geschwindigkeitscomponenten der beiden absoluten Bewegungen darstellen, dann sind:

$$\frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt}, \quad \frac{dy}{dt} - \frac{dy'}{dt}, \quad \frac{dz}{dt} - \frac{dz'}{dt}$$

die Geschwindigkeitscomponenten der relativen Bewegung im gewöhnlichen Sinne des Wortes. Ausserdem wird aber von manchen Autoren, insbesondere von W. Weber und Zöllner, die relative Bewegung auch so aufgefasst, dass darunter nur die Zu- oder Abnahme der gegenseitigen Entfernung der beiden Punkte verstanden wird, und dass daher, wenn  $r$  ihre Entfernung zur Zeit  $t$  bedeutet, die relative Geschwindigkeit durch  $\frac{dr}{dt}$  dargestellt wird. Um diese letztere relative Geschwindigkeit durch die Componenten der absoluten Geschwindigkeiten auszudrücken, braucht man nur die Gleichung:

$$r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}$$

nach  $t$  zu differentiiren, wodurch man erhält:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{r} \left[ (x - x') \left( \frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right) + (y - y') \left( \frac{dy}{dt} - \frac{dy'}{dt} \right) + (z - z') \left( \frac{dz}{dt} - \frac{dz'}{dt} \right) \right].$$

Die drei für das electrodynamische Potential aufgestellten Formeln unterscheiden sich nun dadurch von einander, dass die eine oder die andere Art von relativer Geschwindigkeit oder die absoluten Geschwindigkeiten in ihnen vorkommen.

In der Weber'schen Formel kommt die relative Geschwindigkeit der letzten Art vor, indem die Formel lautet:

$$(1) \quad V = - \frac{1}{c^2} \frac{ee'}{r} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2.$$

Setzt man hierin für  $\frac{dr}{dt}$  den obigen Ausdruck, so geht die Formel über in:

$$(1a.) \quad V = - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{ee'}{r^3} \left[ (x - x') \left( \frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right) + (y - y') \left( \frac{dy}{dt} - \frac{dy'}{dt} \right) + (z - z') \left( \frac{dz}{dt} - \frac{dz'}{dt} \right) \right]^2.$$

In der Riemann'schen Formel kommt die relative Geschwindigkeit der ersten Art vor, indem sie lautet:



$$(2) \quad V = -\frac{1}{c^2} \frac{ee'}{r} \left[ \left( \frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} - \frac{dy'}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz}{dt} - \frac{dz'}{dt} \right)^2 \right].$$

In meiner Formel endlich kommen die Componenten der absoluten Geschwindigkeiten vor, indem sie lautet:

$$(3) \quad V = k \frac{ee'}{r} \left( \frac{dx}{dt} \frac{dx'}{dt} + \frac{dy}{dt} \frac{dy'}{dt} + \frac{dz}{dt} \frac{dz'}{dt} \right).$$

Ein blosser Blick auf die drei unter (1a.), (2) und (3) gegebenen Formeln genügt, um zu erkennen, dass sie wesentlich von einander verschieden sind, und dass die Operationen, welche Hr. Zöllner rationelle Vereinfachungen nennt, und durch welche er meine Formel auf die Weber'sche zurückführt, vielmehr als vollständige principielle Umänderungen meiner Formel zu bezeichnen sind.

Zugleich sieht man, dass für die absoluten Geschwindigkeiten meine Formel bedeutend einfacher ist als die beiden anderen, indem sie sowohl in Bezug auf  $\frac{dx}{dt}$ ,  $\frac{dy}{dt}$  und  $\frac{dz}{dt}$ , als auch in Bezug auf  $\frac{dx'}{dt}$ ,  $\frac{dy'}{dt}$  und  $\frac{dz'}{dt}$  homogen vom ersten Grade ist, während die beiden anderen Formeln die einzelnen Geschwindigkeitscomponenten auch quadratisch enthalten. Wie sehr dieser Umstand dazu beiträgt, alle aus der Potentialformel abzuleitenden Resultate zu vereinfachen, merkt man sofort, wenn man mit den verschiedenen Formeln Rechnungen anstellt.

Mit diesem Umstande hängt auch der schon mehrfach von mir erwähnte Vorzug meiner Formel zusammen, welchen ich für besonders wichtig halte. Während nämlich die Weber'sche und Riemann'sche Formel nur unter der bestimmten Voraussetzung mit der Erfahrung übereinstimmen, dass ein galvanischer Strom aus zwei gleichen und entgegengesetzten Strömen von positiver oder negativer Electricität bestehe, ist für meine Formel überhaupt keine bestimmte Voraussetzung über die Art der Electricitätsbewegung in einem galvanischen Strome nöthig. Sie

bleibt mit der Erfahrung im Einklange, mag man nur Eine Electricität oder beide Electricitäten als beweglich betrachten, und mag man im letzteren Falle die beiden entgegengesetzten Ströme von positiver und negativer Electricität ihrer Stärke nach als gleich oder verschieden annehmen.

Bonn, April 1878.

---

**IV. Nachtrag zu dem Aufsätze: Ueber einen Tangentenmultiplicator und über die electro-motorische Kraft des Grove'schen Elementes: von Eduard Riecke.**

---

In dem angeführten Aufsätze<sup>1)</sup> wurde ein früher entwickeltes Princip zur Construction eines Multiplicators, bei welchem die Stromstärken den Tangenten der Ablenkungswinkel genau proportional sind<sup>2)</sup>, mit Hülfe eines in provisorischer Weise hergestellten Apparates einer experimentellen Prüfung unterworfen, durch welche die praktische Anwendbarkeit des Principes in befriedigender Weise bestätigt wurde. Hr. Dr. Meyerstein hat diesen Tangentenmultiplicator seitdem in vollkommenerer Weise ausgeführt, und es möge im Folgenden eine kurze Beschreibung des Instrumentes, sowie der zu seiner Prüfung ausgeführten Messungen mitgetheilt werden.

Das neue Galvanometer wird dargestellt durch Fig. 1 Taf. II. Der Multiplicator, welcher die Form eines abgeplatteten Rotationsellipsoides besitzt, besteht aus zwei getrennten Hälften; von diesen ist in der Figur die eine  $m$  sichtbar; die beiden Halbellipsoide werden getragen von den verticalen Holzstücken  $t$  und  $t'$ , welche ihrerseits an horizontalen prismatischen Schlitten befestigt sind. Mit Hülfe dieser Schlitten werden ebenso wie bei dem Wiedemann's-

---

1) Wied. Ann. III. p. 36.

2) Pogg. Ann. CXLV p. 218.

schen Galvanometer die Hälften des Multiplicators von beiden Seiten her in die Fussplatte des Instrumentes eingeschoben, so dass die Schnittflächen der beiden Halbellipsoide, auf welche der Multiplicator aufgewunden ist, sich dicht aneinander anlegen. Der Zwischenraum zwischen den beiden Multiplicatorhälften ist dadurch auf ein Minimum reducirt, dass die beiderseitigen äussersten Windungslagen sich nicht gegen eine feste Scheidewand anlehnen, sondern nur durch einzelne in die Stirnflächen der beiden Halbellipsoide eingelassene Messingstifte auf der Oberfläche festgehalten werden. Die Fussplatte des Instrumentes besteht aus zwei hölzernen Scheiben, von welchen die obere gegen die untere beliebig gedreht werden kann. Die Enden der auf die Halbellipsoide aufgewundenen Drähte sind zwischen Kupferplatten festgeklemmt, welche gleichzeitig die zur Zu- und Ableitung des Stromes, sowie zu der Verbindung der beiden Multiplicatorhälften unter sich nothwendigen Klemmschrauben tragen. Die ersteren Klemmschrauben  $p$  und  $p'$  sind an den Holzträgern  $t$  und  $t'$  angebracht; die zu der Verbindung der beiden Multiplicatorhälften unter sich dienenden Klemmschrauben  $q$  und  $q'$  werden von besonderen Holzstücken  $s$  und  $s'$  getragen. Diese letzteren haben die Form eines rechten Winkels und sind mit Hülfe besonderer Zwischenplatten  $r$  auf den oberen Flächen der beiden Schlitten befestigt. Ueber dem Multiplicator befindet sich, getragen von den Säulen  $c$  und  $c'$ , die Dose  $d$ , welche zur Aufnahme des auf einer Spiegelplatte ausgeführten Theilkreises bestimmt ist. Auf der Säule  $c'$  ist noch ein Arm  $a$  festgeschraubt; dieser trägt an seinem Ende eine kleine Achatpfanne, in welche die den Magnet tragende Spitze eingesetzt wird. Zu der Herstellung der Spitze wurde eine feine englische Nähnaedel benutzt, welche in eine cylindrische Messinghülse eingesetzt und mit dieser in dem Bügel  $b$  festgeschraubt wurde. In diesen Bügel ist dann noch der Stift  $e$  eingeschraubt, welcher durch eine cylindrische Oeffnung in den inneren Hohlraum des Multiplicators eindringend die Magnetnaedel trägt.

Soll der Multiplicator mit astatischem Paare gebraucht werden, so wird zunächst die Glasröhre  $g$  auf den kupfernen Bügel  $f$  aufgeschraubt, welcher an der Fussplatte des Apparates befestigt ist. Diese Röhre trägt oben eine Dose  $h$ , welche den oberen Magnet des astatischen Paares umgibt. Dieser obere Magnetstab ist in ein kleines Schiffchen aus Messing federnd eingelegt; an dem letzteren ist ein Messingstift befestigt, welcher durch die Glasröhre  $g$  hindurchgehend unten eine kleine horizontale Queraxe trägt; in diese ist dann mit Hülfe eines doppelten  $Y$ -Hakens der den unteren Magnet tragende Bügel  $b$  eingehängt. Eine zweite Glasröhre  $i$  trägt unten den Deckel der Dose  $h$ ; derselbe besteht aus einer mit einem Holzringe eingefassten Glasplatte, und dient gleichzeitig als Torsionskreis. Das obere Ende der Röhre  $i$  trägt den verschiebbaren Stift  $k$ , an welchem das astatische Paar mit Hülfe von Coconfäden aufgehängt ist. Die Metalltheile des Apparates bestehen, mit Ausnahme der Suspension, aus Kupfer; die den oberen Magnet sehr eng umschliessende Dose  $h$  wurde aus Buxbaumholz gedreht.

Da die Theorie erfordert, dass auf die Längeneinheit der Multiplicatoraxe durchweg dieselbe Anzahl von Windungen kommt, so wurden in dem Aequatorialkreis und in der senkrecht zu den Windungsebenen stehenden Meridianellipse in passenden Entfernungen Messingstifte in der Richtung senkrecht zu der Multiplicatoraxe eingeschlagen; jede Hälfte des Multiplicators wurde dadurch in 25 Abschnitte getheilt, in welche bei der Aufwindung des Multiplicators eine gleiche Anzahl von Windungen gelegt werden musste. Bei dem im Folgenden geprüften Multiplicator wurden gleichzeitig zwei Drähte aufgewunden, welche zuvor zu einem einzigen Strange vereinigt worden waren. Die Gesamtzahl der Windungen jedes einzelnen Drahtes betrug 300 in 3 Lagen übereinander, die ganze Breite des Multiplicators 112 mm. Hieraus ergibt sich, da die sonstigen Verhältnisse genau dieselben waren, wie bei dem in dem früheren Aufsätze besprochenen Mul-

tiplicator, die theoretisch berechnete Empfindlichkeit jeder einzelnen Windungslage gleich 28,67. Der Widerstand der ersten Windungslage wurde gefunden gleich 24,17, der der zweiten gleich 17,39 Siemens'schen Einheiten.

Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit der ersten Windungslage dienten 4 Grove'sche Elemente zur Stromerzeugung. In der folgenden Tabelle sind die eingeschalteten Widerstände zusammengestellt mit den entsprechenden Ablenkungen und den daraus berechneten Werthen der Empfindlichkeit:

Widerstand . .	6525,3	3225,3	2025,3	1425,3	975,3	675,3	475,3.
Ablenkung . .	11° 34'	22° 36'	33° 25'	43° 6'	53° 45'	63° 13'	70° 22'.
Empfindlichkeit	333,7	332,5	333,7	333,5	332,5	334,2	333,0.

Im Mittel:

$$C_1 = 333,3 \cdot \frac{T}{G},$$

hier bezeichnet  $T$  die horizontale Intensität des Erdmagnetismus,  $G$  die electromotorische Kraft des Grove'schen Elementes.

Die grösste Abweichung vom Mittelwerthe beträgt 0,27 %.

Zu der Bestimmung der Empfindlichkeit der zweiten Windungslage konnten nicht dieselben Elemente verwandt werden, da inzwischen eine Reparatur derselben nothwendig geworden war. Es wurden daher 4 Bunsen'sche Elemente zur Stromerregung benutzt und mit diesen die folgenden Resultate erhalten:

Widerstand . . .	6518	3218	2018	1418	968	668	468.
Ablenkung . . .	11° 48'	23° 3'	34° 12'	43° 48'	54° 39'	64° 1'	71° 11'.
Empfindlichkeit	340,5	342,2	342,7	340,2	341,2	342,7	343,5.

Im Mittel:

$$C_2 = 341,8 \cdot \frac{T}{B},$$

wo  $B$  die electromotorische Kraft des Bunsen'schen Elementes bedeutet. Die grösste Abweichung vom Mittelwerthe beträgt bei dieser zweiten Windungslage 0,49 %.

Die Differenz der Empfindlichkeiten  $C_1$  und  $C_2$  wurde direct bestimmt, indem der Strom der 4 Bunsen'schen Elemente durch die beiden Windungslagen hintereinander in entgegengesetzter Richtung geführt wurde; es ergab sich:

$$C_1 - C_2 = 1,353 \cdot \frac{I}{B}.$$

Schliesslich wurde noch die electromotorische Kraft der 4 Bunsen'schen Elemente nach der Ohm'schen Methode gemessen, es ergaben sich bei zwei verschiedenen Bestimmungen die Werthe  $\frac{B}{T} = 11,75$  und  $\frac{B}{T} = 11,72$ , im Mittel also:

$$\frac{B}{T} = 11,73.$$

Mit Hülfe dieses Werthes wurden aus den vorhergehenden Resultaten die absoluten Werthe der beiden Empfindlichkeiten berechnet und es wurde gefunden:  $C_1 = 29,25$ ,  $C_2 = 29,14$ , während der theoretische Werth der Empfindlichkeit nach dem Früheren gleich 28,67 ist.

Aus der Vergleichung der Ablenkungsbeobachtungen ergibt sich, dass der Fehler der Einstellung und Ablesung bei dem in halbe Grade getheilten Kreise den Betrag von 3' kaum übersteigt. Diesem Ablesungsfehler entspricht bei dem kleinsten Ablenkungswinkel von beiläufig  $12^\circ$  ein Fehler der Empfindlichkeit von 0,43%; bei der grössten Ablenkung von  $71^\circ$  ein solcher von 0,36%. Bei der ersten Windungslage liegen somit die Abweichungen der beobachteten Empfindlichkeiten von der Constanz innerhalb der durch die Beobachtungsfehler gegebenen Grenzen, während bei der zweiten Windungslage diese Grenzen ein wenig überschritten werden. Der Grund hiervon liegt wahrscheinlich in kleinen Unregelmässigkeiten der Windung, welche durch das gleichzeitige Aufwinden zweier Drähte verursacht sein können. Bildet man nämlich die Summe der Empfindlichkeiten der beiden Windungslagen, so ergeben sich die folgenden Werthe:

11° 41'	22° 49'	33° 48'	43° 27'	54° 12'	63° 37'	70° 46'
684,0	684,4	686,2	683,5	683,4	686,7	686,3

welche von dem Mittelwerthe 684,9  $\frac{T}{B}$  im Maximum nur noch um 0,26% abweichen.

Die Prüfung des Multiplicators mit astatischem Paar ergab folgende Resultate:

Widerstand . .	26110	22010	14010	9510	6510	4510	3010
Ablenkung . . .	16° 57'	19° 52'	29° 36'	39° 57'	50° 52'	60° 42'	69° 30'
Ruhelage . . .	0° 25'	0° 25'	0° 24'	0° 12'	0° 8'	0° 5'	0° 1'
Empfindlichkeit	697,6	697,9	698,4	699,0	702,1	705,3	706,5

Mittel = 700,9.

Die grösste Abweichung vom Mittelwerthe beträgt 0,8%. Die Empfindlichkeit wächst mit der Grösse des Ausschlags und damit geht Hand in Hand eine Verschiebung der aus den beiderseitigen Ablenkungen berechneten Ruhelage. Es hat dies seinen Grund ohne Zweifel in einem Localeinflusse der Metalltheile des Apparates, zu welchen das gewöhnliche Kupfer des Handels verwandt worden ist; auch der Multiplicator selbst ist aus gewöhnlichem, mit grüner Seide übersponnenem Kuperdraht gewickelt. Es ist mit Bezug hierauf vielleicht die Bemerkung von Interesse, dass die Dose, welche den oberen Magnet des astatischen Paares umgibt, ursprünglich ebenfalls aus Kupfer hergestellt war, dass aber dieses einen so starken Localeinfluss ausübte, dass von einer Constanz der Empfindlichkeit auch nicht annähernd die Rede war. Es stieg nämlich der Werth der Empfindlichkeit einer einzelnen Windungslage von 544 entsprechend einer Ablenkung von 14° bis zu 637 bei einer Ablenkung von 61°, und gleichzeitig verschob sich die Ruhelage von 0° 4' bis auf 6° 13'. Als die Kupferdose durch eine hölzerne Dose ersetzt wurde, ergaben sich die oben mitgetheilten Resultate; es wurde bei dieser Bestimmung der Strom eines Grove'schen Elementes durch die beiden nebeneinander eingeschalteten Windungen des Multiplicators geleitet.

Nachdem Hr. Dr. Meyerstein sich von seinem früheren Geschäfte zurückgezogen hat, wird das Instrument

in der Werkstätte der Hrn. Mechaniker Bartels und Dietrich in Göttingen unter Beihülfe des Hrn. Dr. Meyerstein angefertigt. Der Preis eines Tangentenmultipliers mit einfacher Nadel beträgt 100 M.; die Einrichtung zum Gebrauch eines astatischen Nadelpaares erhöht denselben auf 125 M.

---

*V. Ueber das Gleichgewicht eines Systems ausgedehnter Molecüle und die Theorie der elastischen Nachwirkung; von E. Warburg.*

---

Wilh. Weber, welcher die elastische Nachwirkung entdeckte, hat auch eine physikalische Vorstellung von der Ursache dieser Erscheinung gegeben und zwar rührt nach ihm dieselbe von einer Drehung der kleinsten Theile um ihre Schwerpunkte her.<sup>1)</sup>

In der That, wenn man die elastische Nachwirkung dahin beschreiben kann, dass bei gleichbleibender Gestalt eines Körpers die Spannungen in demselben sich ändern, so scheint vom Standpunkte der Atomistik aus die Weber'sche Ansicht der einfache Ausdruck der Thatfachen zu sein; es ist daher nicht zu verwundern, dass dieselbe Ansicht auch von andern Physikern ausgesprochen worden ist.

Wären nun die Molecüle isotrope Kugeln, so könnten Drehungen derselben um ihre Schwerpunkte keinen Einfluss auf die Spannungen haben; deshalb kann man vom Standpunkte der Atomistik die elastische Nachwirkung als ein Phänomen betrachten, welches durch die Abweichung der Molecüle von der Kugelgestalt bedingt ist.

Das Studium des Gleichgewichts eines Systems beliebig gestalteter Molecüle schien mir daher ein physikalisches Interesse zu bieten und Gesichtspunkte für das ex-

---

1) Pogg. Ann. LIV. p. 9.



perimentelle Studium der elastischen Nachwirkung zu versprechen; soviel mir bekannt, ist dieser Gegenstand noch nicht bearbeitet worden. Eine auf denselben bezügliche Untersuchung habe ich in den Berichten der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. veröffentlicht.<sup>1)</sup> Es hat sich dabei ergeben, dass die Theorie die elastische Nachwirkung, insbesondere auch die Beobachtungen des Hrn. Braun<sup>2)</sup>, qualitativ erklärt, sowie einige bisher noch nicht beobachtete Thatsachen voraussehen lässt.

Hr. Neesen hat auch eine auf atomistischen Hypothesen beruhende Theorie der Nachwirkung gegeben<sup>3)</sup>; der Unterschied der Neesen'schen Vorstellungen von den hier zu entwickelnden wird genügend bezeichnet durch die Angabe, dass bei Neesen die Gestalt der Moleküle keine Rolle spielt. — L. Boltzmann<sup>4)</sup> hat eine nicht auf atomistischen Hypothesen beruhende Theorie der elastischen Nachwirkung aufgestellt, der Erfolg eines bestimmten Experimentes ist nach dieser Theorie zu berechnen und hat dieselbe für das experimentelle Studium der Nachwirkung sich als nützlich erwiesen; indessen liefert sie nicht das von Hrn. Braun beobachtete Phänomen.

Deshalb glaube ich, obgleich die von mir verfolgte Hypothese noch nicht soweit entwickelt ist, dass quantitative Bestimmungen aus derselben abzuleiten wären, dennoch die bisher gewonnenen Resultate mittheilen zu dürfen, wobei ich mich bezüglich der Beweise auf die genannte Abhandlung berufe.

Die Aufgabe, welche gestellt wird, ist folgende: Gegeben ist ein System beliebig gestalteter, gleicher, starrer Moleküle, deren Schwerpunkte im natürlichen Zustande gleichförmig angeordnet sind; ferner die Verschiebungen der

---

1) Ber. d. naturf. Ges. zu Freiburg i. Br. VII. Heft 2.

2) Pogg. Ann. CLIX. p. 337—98. Eine ähnliche Erklärung ist schon von Hrn. Braun am Schlusse seiner Arbeit angedeutet, aber nicht entwickelt worden.

3) Pogg. Ann. CLVII. p. 579 ff.

4) Pogg. Ann. Ergbd. VII. p. 624 ff. Wien. Ber. LXX.

Schwerpunkte für einen Zustand, der von dem natürlichen unendlich wenig verschieden ist. Es sollen erstens die zum Schwerpunkt relativen stabilen Gleichgewichtslagen der Molecüle für diesen Zustand gefunden werden; zweitens sollen die Spannungen für den Fall, dass die Molecüle in ihren stabilen Gleichgewichtslagen ruhen, berechnet und verglichen werden mit den Spannungen für den Fall, dass bezüglich der Einstellung der Molecüle an jeder Stelle keine Richtung des Raumes bevorzugt ist.

Diese Aufgabe wird gelöst unter der Annahme, dass die linearen Dimensionen  $d$  der Molecüle unendlich klein sind gegen den Abstand  $r$  ihrer Schwerpunkte. Die Lösung beruht gänzlich auf der Entwicklung des Potentials des Systems in Bezug auf ein beliebiges seiner Molecüle.

§. 1. Um diese Grösse zu bilden, wird zuerst im §. 1 das Potential  $U$  zweier Molecüle 1 und 2 aufeinander entwickelt.  $f(r)$  wird das Potential der Masseneinheit in Bezug auf die Masseneinheit genannt, beide Einheiten je in Punkten vom Abstand  $r$  concentrirt gedacht; über die Function  $f$  wird nur vorausgesetzt, dass  $r \cdot f'(r)$ ,  $r^2 \cdot f''(r)$ ,  $r^3 \cdot f'''(r)$  nicht sehr gross sind gegen  $f(r)$ ; das Vorzeichen des Potentials wird so genommen, dass dessen Abnahme die von den wirkenden Kräften geleistete Arbeit angibt. Das Potential von 1 auf 2 hängt ab von dem Abstand der Schwerpunkte und der Lage der Hauptträgheitsachsen der beiden Molecüle gegen die Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte. Man findet denjenigen Theil desselben, welcher von der Richtung der Hauptträgheitsachsen von 1 gegen die Verbindungslinie der Schwerpunkte abhängt, unabhängig von der Richtung der Hauptträgheitsachsen von 2; daraus ergibt sich, dass die Gleichgewichtslage von 1 relativ zum Schwerpunkte von 1 unabhängig ist von der Lage von 2 relativ zum Schwerpunkte von 2; dieses Verhalten, welches daher rührt, dass  $\frac{d}{r}$  unendlich klein gegen die Einheit ist, trägt wesentlich zur Erleichterung der weiteren Untersuchung bei.

§. 2. Zu der Entwicklung des Potentials  $W$  des ganzen Systems in Bezug auf eines seiner Molecüle 1, der Aufgabe des §. 2, ist Folgendes zu bemerken.

In der Theorie ruhender Molecüle von Poisson und Cauchy muss man sich bekanntlich, um das Gleichgewicht im natürlichen Zustande zu erhalten, die Molecularkräfte bei gewissen Entfernungen anziehend, bei anderen abstossend denken. Nach den Ansichten der mechanischen Wärmetheorie kann man sich die Molecularkräfte durchweg anziehend vorstellen; am Zusammenfallen wird das System gehindert durch die Stösse der Molecüle gegen einander, welche Stösse man sich alsdann ersetzt denken muss durch abstossende Kräfte, die in den Schwerpunkten der Molecüle angreifen, da die Stösse wegen ihrer Unregelmässigkeit eine bestimmte Richtung der Molecüle relativ zu ihren Schwerpunkten nicht hervorzubringen streben.

Wenn man daher mit ruhenden Molecülen rechnen will, so muss man dem im §. 1 gefundenen Potential  $U$  das Potential jener Ersatzkraft, welches  $m_1 m_2 \cdot \varphi(r)$  sei, hinzufügen, um das Potential  $U_s$  von 2 auf 1 in dem System zu erhalten; daher:

$$(1) \quad U_s = U + m_1 m_2 \cdot \varphi(r).$$

Diese Betrachtung soll darauf hinweisen, dass die mit  $f(r)$  bezeichnete Function nicht diejenige ist, von welcher der von der Richtung der Molecüle unabhängige Theil der Spannungen abhängt.

Es wird nun zur Lösung der gestellten Aufgabe nur erforderlich sein, denjenigen Theil  $W_1$  von  $W$  zu bilden, welcher von der Richtung der Hauptträgheitsachsen von 1 abhängt; dieser ist gänzlich unabhängig von  $\varphi(r)$ .

Die Deformation, welche das System erfahren hat, wird in gewöhnlicher Weise ausgedrückt, indem man dasselbe auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem  $x, y, z$  bezieht,  $x, y, z$  die Coordinaten des Schwerpunktes eines Molecüls im natürlichen Zustande nennt,  $x + u, y + v,$

$z + w$  dieselben Grössen nach der Deformation; wir setzen

$$\frac{\partial u}{\partial x} = u_x, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = u_y \text{ etc.}$$

Die Richtung eines Molecüls relativ zu seinem Schwerpunkte wird festgelegt durch die 9 Richtungscosinus  $a, a', a''; b, b', b''; c, c', c''$  der Hauptträgheitsachsen desselben, welche  $A, B, C$  genannt werden, gegen die Coordinatenachsen.

Sei ferner  $m$  die Masse eines Molecüls,  $\alpha, \beta, \gamma$  seien die Coordinaten eines Massenelementes  $dm$  in Bezug auf ein durch den Schwerpunkt des Molecüls gelegtes Coordinatensystem, dessen Axen die Hauptträgheitsachsen  $A, B, C$  sind, so werde:

$$(2) \int \alpha^2 dm = \chi^2 \cdot m, \quad \int \beta^2 dm = \lambda^2 \cdot m, \quad \int \gamma^2 dm = \mu^2 \cdot m,$$

gesetzt, wobei die Integrale über die Masse  $m$  zu erstrecken sind.

Bei diesen Bezeichnungen findet man nach den Methoden von Poisson und Cauchy für ein Molecül 1, dessen Wirkungssphäre ganz im Innern des Systems liegt, wenn man setzt:

$$(3) \begin{cases} N_0 = (k' - 2k)(\chi^2 + \lambda^2 + \mu^2) \\ N = 2(3k + k')(a^2\chi^2 + b^2\lambda^2 + c^2\mu^2) \\ N' = 2(3k + k')(a'^2\chi^2 + b'^2\lambda^2 + c'^2\mu^2) \\ N'' = 2(3k + k')(a''^2\chi^2 + b''^2\lambda^2 + c''^2\mu^2) \\ T = 2(3k + k')(aa'\chi^2 + bb'\lambda^2 + cc'\mu^2) \\ T' = 2(3k + k')(a'a''\chi^2 + b'b''\lambda^2 + c'c''\mu^2) \\ T'' = 2(3k + k')(a''a\chi^2 + b''b\lambda^2 + c''c\mu^2) \end{cases}$$

$$(4) \quad W_1 = k_0(\chi^2 + \lambda^2 + \mu^2) + N_0(u_x + v_y + w_z) + N \cdot u_x + N' \cdot v_y + N'' \cdot w_z + T(u_y + v_x) + T'(v_z + w_y) + T''(w_x + u_z).$$

$k$  und  $k'$  sind Constanten, welche von der Beschaffenheit des Systems im natürlichen Zustande abhängen;  $k_0 = 5k$ . Das Vorzeichen der Constanten  $2(3k + k')$  hängt von der Beschaffenheit der Function  $f$  ab; um eine bestimmte Vorstellung zu haben, wollen wir annehmen, dass diese Grösse in sich negativ sei und daher:

$$(5) \quad 2(3k + k') = -f^2$$

setzen. Ferner wollen wir immer voraussetzen:

$$(6) \quad x^2 > \lambda^2 > u^2.$$

Die 9 Grössen  $a, a'$  etc., von welchen die Werthe  $N, N', N'', T, T', T''$  abhängen, enthalten bekanntlich 3 unabhängige Variable und jedes Werthsystem dieser, das  $W_1$  zu einem Minimum macht, entspricht einer stabilen Gleichgewichtslage.

Aus den Formeln (3) und (4) ergibt sich zunächst als allgemeine Consequenz, dass in den Gleichgewichtslagen der Molecüle deren Hauptträgheitsaxen die Richtungen der Hauptaxen des Elasticitätsellipsoids haben.<sup>1)</sup>

Wir heben ferner hervor, dass, wie die Formeln unmittelbar zeigen, die Gleichgewichtslage der Molecüle relativ zu ihren Schwerpunkten nicht von dem absoluten Werthe der Zahlen  $u_x, u_y$  etc., sondern nur von deren Verhältniss abhängt; so ist sie z. B. bei der Torsion unabhängig vom Torsionswinkel. Dagegen ist das Drehungsmoment, welches ein aus der Gleichgewichtslage herausgedrehtes Molecül in diese zurückzuführen sucht, der Grösse der Deformation direct proportional. Dies ergibt sich aus (4) wenn man beachtet, dass  $-\frac{\partial W_1}{\partial p}, -\frac{\partial W_1}{\partial q}, -\frac{\partial W_1}{\partial r}$  die Componenten des genannten Drehungsmomentes nach den Axen  $A, B, C$  sind, wobei  $p, q, r$  Drehungen um diese Axen bedeuten.

Was nun specielle Fälle betrifft, so sieht man zunächst, dass sowohl für den natürlichen Zustand ( $u = v = w = 0$ ) als für den Zustand einer gleichförmigen Com-

---

1) Diesen Satz hatte ich in der früheren Arbeit nicht bemerkt. Um ihn zu beweisen, nenne man  $p, q, r$  Drehungen um die Axen  $A, B, C$ ; dann sind die ersten Bedingungen eines Maximums oder Minimums von  $W_1$ :  $\frac{\partial W_1}{\partial p} = 0, \frac{\partial W_1}{\partial q} = 0, \frac{\partial W_1}{\partial r} = 0$ . Stellt man diese Gleichungen auf und wählt die Axen des Elasticitätsellipsoids zu Coordinatenaxen, so erhält man leicht den im Texte ausgesprochenen Satz.

pression ( $u_x = v_y = w_z; u_y = v_z = w_x = u_z = v_x = w_y = 0$ )  $W_1$  in Bezug auf die Grössen  $a, b, c$  constant wird, also in diesen beiden Fällen das Gleichgewicht der Molecüle relativ zu ihren Schwerpunkten ein indifferentes ist. In dem folgenden Paragraphen werden die stabilen Gleichgewichtslagen für den Fall der Torsion und Dehnung eines Drahtes von kreisförmigem Querschnitt ausgerechnet und die Resultate sind folgende.

§. 3. Torsion. Es gibt nur eine stabile Gleichgewichtslage. Bei dieser fällt die  $B$ -Axe in den Radius vector des Punktes, den man betrachtet, während die beiden andern Hauptträgheitsaxen Winkel von  $45^\circ$  mit der Drahtaxe bilden. Um die Lage der Axen  $A$  und  $C$  vollständig zu beschreiben, denken wir unser Auge im freien Ende in der Axe des Drahtes und betrachten einen Punkt  $P$  eines Drahtquerschnittes, dessen Mittelpunkt  $O$  sei. Die  $B$ -Axe im Punkte  $P$  hat die Richtung des Radius vector  $OP$ . Ist der Sinn der Torsion der positive, so erscheint uns der Querschnitt gedreht in einem Sinne entgegengesetzt der Drehung des Uhrzeigers bei uns zugekehrtem Zifferblatt; blicken wir nun die an unserem Auge vorüberlaufenden Theile  $C_1$  und  $A_1$  der Axen  $C$  und  $A$  an, so ist die Drehung, durch welche  $C_1$  auf dem kürzesten Wege in  $A_1$  übergeführt wird, auch dem Laufe des Uhrzeigers entgegengesetzt.

Wir setzen noch die Componenten des Drehungsmomentes nach den Axen  $C, A, B$  hierher, welches ein aus seiner Gleichgewichtslage herausgedrehtes Molecül in dieselbe zurückzuführen strebt. Dieselben sind für ein Molecül, dessen Schwerpunkt von der  $y$ -Axe getroffen wird (indem die  $z$ -Axe in die Richtung der Drahtaxe vom befestigten nach dem freien Ende hin gelegt wird):

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{\partial W_1}{\partial r} = \frac{q\vartheta}{l} \cdot f^2 (x^2 - \lambda^2) (a''b + b''a) \\ \frac{\partial W_1}{\partial \rho} = \frac{q\vartheta}{l} \cdot f^2 (\lambda^2 - \mu^2) (b''c + c''b) \\ \frac{\partial W_1}{\partial q} = \frac{q\vartheta}{l} \cdot f^2 (\mu^2 - x^2) (c''a + a''c) \end{cases}$$

Hier ist  $l$  die Länge des Drahtes,  $\vartheta$  der Torsionswinkel,  $\rho$  der Radius vector des betrachteten Punktes.

Dehnung und Compression. Bei der Dehnung ist ein Molecül bezüglich einer Drehung um die Axen  $B$  und  $A$  dann und nur dann im stabilen Gleichgewicht, wenn die  $A$ -Axe die Richtung der Drahtaxe hat; bezüglich einer Drehung um die  $A$ -Axe ist dabei das Gleichgewicht ein indifferentes. Bei der Compression tritt die  $C$ -Axe an die Stelle der  $A$ -Axe.

Derselbe Ausdruck  $W_1$  nun, welcher die stabile Gleichgewichtslage der Molecüle kennen lehrt, dient zur Lösung des zweiten Theiles der Aufgabe, nämlich zur Ermittlung der Spannungen oder Druckcomponenten; diese Aufgabe wird im §. 4. allgemein behandelt.

§. 4. Ist  $W$  das Potential des Systems bezüglich eines Molecüls, dessen Wirkungssphäre ganz im Innern des Systems liegt, so sind die Druckcomponenten an dessen Stelle, wenn  $n$  die Zahl der Molecüle in der Raumeinheit bedeutet:

$$(8) \quad X_x = - \frac{\partial W}{\partial u_x} \cdot \frac{n}{2} \quad X_y = - \frac{\partial W}{\partial u_y} \cdot \frac{n}{2} \text{ etc.}^1)$$

Wir haben es hier nur zu thun mit demjenigen Theile der Druckcomponenten, welcher abhängt von der Richtung der Molecüle. Für diesen Theil kommt nur der von der Richtung der Molecüle abhängige Theil des Potentials  $W$  in Betracht. Wir wollen diesen Theil von  $W$  durch  $\mathfrak{W}$  bezeichnen und die entsprechenden Theile der Druckcomponenten durch  $\mathfrak{X}_x, \mathfrak{X}_y$  etc. Dann ist:

$$(9) \quad \mathfrak{X}_x = - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial u_x} \cdot \frac{n}{2} \quad \mathfrak{X}_y = - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial u_y} \cdot \frac{n}{2} \text{ etc.}$$

Unter der Voraussetzung, dass innerhalb der Wirkungssphäre der Molecularkräfte die Richtung der Mole-

1) S. C. Neumann, Crelle's Journal 57, p. 293.

Die Grössen  $X_x, X_y$  etc. brauche ich in der Bedeutung, welche Kirchhoff ihnen in seinen Vorlesungen beilegt.

cüle sich nicht merklich ändert, folgt aus dem Werthe von  $U$  sogleich, dass man hat:

$$(10) \quad \mathfrak{B} = 2W_1,$$

wo  $W_1$  die §. 2 angegebene Bedeutung und den in Gleichung (4) angegebenen Werth hat.

Auf diesen Fall lässt sich auch derjenige zurückführen, in welchem an jeder Stelle die Hauptträgheitsaxen nach allen Richtungen des Raumes gleichmässig vertheilt liegen. In Fällen, in welchen die Molecüle in ihren stabilen Gleichgewichtslagen ruhend gedacht werden, kommen aber Stellen des Körpers vor, an welchen innerhalb der Wirkungssphäre die Richtung der Molecüle sich erheblich ändert; solche Stellen sind z. B. in dem Falle der Torsion nach §. 3 die der Drahtaxe nahen. Wir gehen hier auf die Betrachtung solcher singulären Stellen nicht ein. Nimmt man an, dass an solchen Stellen die Druckcomponenten  $\mathfrak{X}_x$  etc. von derselben Ordnung sind, wie an den anderen, und dass sich eine Länge angeben lässt, welche sehr gross ist gegen den Radius der Wirkungssphäre und sehr klein gegen den Radius des Drahtes, so kann man bei einem solchen Drahte die singulären Stellen vernachlässigen. Ferner gilt für Punkte, welche der Oberfläche des Körpers so nahe sind, dass ihre Wirkungssphäre zum Theil ausserhalb des Körpers fällt, weder Gleichung (4) noch Gleichung (10). Auch mit solchen Stellen beschäftigen wir uns hier nicht; dieselben würden zu berücksichtigen sein, wenn man in der Theorie der Capillarität fester Körper die Ausdehnung der Molecüle berücksichtigen wollte.

Für Stellen, an welchen die Gleichung (10) besteht, hat man nach Gleichung (4):

$$(11) \quad \begin{cases} \mathfrak{X}_x = -n \cdot (N + N_0) & \mathfrak{X}_y = -n \cdot T & \mathfrak{Y}_z = -n \cdot T' \\ \mathfrak{Y}_y = -n \cdot (N' + N_0) & \mathfrak{Z}_x = -n \cdot T'' \\ \mathfrak{Z}_z = -n \cdot (N'' + N_0) \end{cases}$$

Diese Werthe sind unabhängig von  $u_x, u_y$  etc., da wir  $\mathfrak{B}$  nur bis auf Grössen 1. Ordnung bezüglich jener Zahlen entwickelt haben. Sie gelten daher insbesondere für



einen Zustand des Systems, in welchem die Schwerpunkte der Molecüle ihre natürliche Lage einnehmen, aber die Axen in bestimmter Weise gerichtet sind und innerhalb der Wirkungssphäre diese Richtung sich nicht merklich ändert. Man kann sich übrigens leicht überzeugen, dass die Werthe der Gleichungen (11) auch nach der von Cauchy bei seiner Untersuchung eines Systems materieller Punkte befolgten Methode<sup>1)</sup> erhalten werden; man geht dabei aus von der Kraft, mit welcher zwei gleiche gleich gerichtete Molecüle aufeinander wirken, und deren Componenten nach den Coordinatenaxen aus dem Werth  $U$  §. 1 zu berechnen sind.

Wir wollen noch die Werthe  $\mathfrak{X}_x$  etc. bestimmen für ein System, in welchem die Axen  $A, B, C$  an jeder Stelle nach allen möglichen Richtungen in gleicher Weise vertheilt sind, und jene Werthe für diesen Fall durch  $\mathfrak{X}_x^0$  etc. bezeichnen. Wir können dieses System auffassen als eine Uebereinanderlagerung unendlich vieler Systeme, von denen jedes eine unendlich kleine Dichtigkeit hat und in deren jedem alle Molecüle gleich gerichtet sind. Durch diese Betrachtungsweise findet man:

$$(12) \quad \begin{cases} \mathfrak{X}_x^0 = -n \cdot N_0 + 2f^2 \cdot \frac{n}{3} (x^2 + y^2 + z^2) = \mathfrak{Y}_y^0 = \mathfrak{Z}_z^0 \\ \mathfrak{X}_y^0 = \mathfrak{Y}_x^0 = \mathfrak{Z}_x^0 = 0. \end{cases}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Gleichung (10) überall besteht, lässt sich folgender Satz beweisen:

Wenn ein elastischer Körper unter dem Einfluss von Kräften, die auf seine Oberfläche wirken, eine gegebene Formänderung erleidet, so ist die dabei von diesen Kräften geleistete Arbeit ein Minimum, wenn während der Formveränderung die zu ihren Schwerpunkten relative Lage der Molecüle die dieser Formveränderung entsprechende stabile Gleichgewichtslage ist.

Für die Auffassung dieses Satzes ist es wesentlich zu bemerken, dass die stabile Gleichgewichtslage von der absoluten Grösse der Werthe  $u_x, v_y$  etc. unabhängig ist

1) Exercices de mathématiques. III année. Paris 1829, p. 218.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IV.

und nur von deren Verhältniss abhängt. Die stabile Gleichgewichtslage der Molecüle ist also schon eine bestimmte, wenn ein unendlich kleiner Theil der Formveränderung stattgefunden hat, und ändert sich nicht in deren Verlauf, indem wir uns nämlich vorstellen, dass das Verhältniss der Grössen  $u_x, u_y$  etc. während des ganzen Vorganges das nämliche bleibt.

Rücksichtlich des Beweises wird auf die ausführliche Abhandlung verwiesen.

Die vorstehenden Entwicklungen werden nun im §. 5 angewandt auf den Fall der Torsion und Dehnung.

§. 5. Torsion. Nehmen wir an, ein Draht von kreisförmigem Querschnitt werde tordirt und stellen uns weiter vor, die Molecüle befänden sich relativ zu ihren Schwerpunkten in ihren stabilen Gleichgewichtslagen, so wollen wir berechnen, welche Kräfte auf die Oberfläche des Drahtes wirken müssen, damit der beschriebene Zustand ein Gleichgewichtszustand sei.

Aus dem von der Richtung der Molecüle unabhängigen Theil von  $W$  ergibt sich bekanntlich ein auf den unteren Drahtquerschnitt wirkendes Drehungsmoment:

$$(13) \quad A = \frac{\vartheta \cdot R^4}{l} \cdot \frac{\pi s}{2},$$

wo  $R$  der Radius des Drahtes und  $s$  eine Constante ist. Dazu kommen nun die von  $\mathfrak{B}$  herrührenden Kräfte, welche mittelst der Gleichungen (3) und (11) berechnet werden, indem die Werthe der  $a, b, c$  aus der Untersuchung des §. 3 bekannt sind.

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Diese Kräfte ergeben nach bekannten Methoden} \\ 1) \text{ für die Mantelfläche die constante Druckkraft} \\ \quad P_1 = n(2\lambda^2 f^2 - N_0) \\ \text{in der Richtung der innern Normale.} \\ 2) \text{ für die Endfläche die constante Druckkraft} \\ \quad P_2 = n[f^2(\kappa^2 + \mu^3) - N_0] \\ \text{in der Richtung der innern Normale und das Dre-} \\ \text{hungsmoment:} \\ \quad A' = -n \cdot f^2(\kappa^2 - \mu^2) \cdot \frac{2\pi R^3}{3}. \end{array} \right.$$

Es ist nun von Wichtigkeit, zu bemerken, dass  $\mathcal{A}'$  und  $\mathcal{A}$  entgegengesetztes Vorzeichen haben; es ist dies nicht etwa eine Folge davon, dass wir in Gleichung (5) die Annahme gemacht haben:

$$2(3k + k') = -f^2 < 0,$$

denn hätten wir  $2(3k + k') = +f^2 > 0$  gesetzt, so wäre die stabile Gleichgewichtslage eine andere geworden, und zwar wäre die  $C$ -Axe an die Stelle der  $\mathcal{A}$ -Axe getreten und umgekehrt; wären wir daher von dieser Annahme ausgegangen, so hätten wir erhalten:

$$(14a) \quad \mathcal{A}' = n \cdot f^2 (\mu^2 - \kappa^2) \cdot \frac{2\pi R^3}{3},$$

was mit dem Werth (14) übereinstimmt.

Für die Anwendung der Theorie ist es vornehmlich von Interesse, die Druckkräfte für die stabile Gleichgewichtslage der Molecüle zu vergleichen mit den Druckkräften, welche bei gleichförmiger Vertheilung der Axen  $A, B, C$  nach allen Richtungen des Raumes stattfinden. Für diesen Fall ergibt (12) einen Druck in der Richtung der inneren Normale:

$$(15) \quad P^0 = n \cdot \left( 2f^2 \cdot \frac{\kappa^2 + \lambda^2 + \mu^2}{3} - N_0 \right).$$

Stellen wir uns nun vor, ein Draht werde tordirt und nehmen an, die Molecüle gingen aus ihrer natürlichen Lage in die der Torsion entsprechende stabile Gleichgewichtslage über, so fragt es sich, welche Druckkräfte man den schon vorhandenen hinzufügen muss, um den Draht im Gleichgewicht zu erhalten. Nach Gleichung (14) und (15) muss man hinzufügen:

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{auf der Mantelfläche den Druck in der Richtung} \\ \text{der inneren Normale:} \\ \quad P_1 - P^0 = \frac{2nf^2}{3} \left( (\lambda^2 - \mu^2) - (\kappa^2 - \lambda^2) \right) \\ \text{auf der Endfläche den Druck:} \\ \quad P_2 - P^0 = -\frac{2nf^2}{3} \left( (\lambda^2 - \mu^2) - (\kappa^2 - \lambda^2) \right) \end{array} \right.$$

$$(16) \left\{ \begin{array}{l} \text{und das Drehungsmoment:} \\ \mathcal{A}' = - \frac{2\pi \cdot f^2}{3} (\kappa^2 - \mu^2) \cdot \pi R^3. \end{array} \right.$$

Das Drehungsmoment, welches den Draht tordiert erhält, muss also nachlassen, wenn der Draht in seiner Lage verharren soll. Wird der Sinn der Torsion umgekehrt, so wechselt  $\mathcal{A}'$  das Zeichen, während  $P_1 - P^0$  und  $P_2 - P^0$  ungeändert bleiben.

Während das Vorzeichen von  $\mathcal{A}'$  immer dem Zeichen der Torsion entgegengesetzt ist, hängt das Vorzeichen von  $P_1 - P^0$  und  $P_2 - P^0$  von der Gestalt der Molecüle ab. Wären z. B. diese abgeplattete Rotationsellipsoide ( $\lambda^2 = \kappa^2$ ), so wäre  $P_1 - P^0$  positiv, wären sie verlängerte Rotationsellipsoide ( $\lambda^2 = \mu^2$ ), so wäre  $P_1 - P^0$  negativ.

Dehnung. Ein Draht von kreisförmigem Querschnitt werde gedehnt; die Molecüle sollen sich dabei in den dieser Deformation entsprechenden stabilen Gleichgewichtslagen befinden; wir suchen die Drucke, welche auf die Oberfläche wirken müssen, damit der beschriebene Zustand des Drahtes ein Gleichgewichtszustand sei.

Nach §. 3 ist ein Molecül bezüglich einer Drehung um die Axen  $B$  und  $C$  im stabilen Gleichgewicht, wenn seine  $A$ -Axe nach der Stabaxe gerichtet ist, dabei ist bezüglich einer Drehung um die  $A$ -Axe das Gleichgewicht ein indifferentes; wir nehmen daher an, dass die  $B$ - und  $C$ -Axen in dem Querschnitt an jeder Stelle desselben nach allen Richtungen gleichmässig vertheilt sind. Unter dieser Annahme findet man für die Mantelfläche den Druck in der Richtung der inneren Normale:

$$P_1 = n \cdot \left( 2f^2 \cdot \frac{\lambda^2 + \mu^2}{2} - N_0 \right),$$

für die freie Endfläche den Druck in der Richtung der inneren Normale:

$$P_2 = n (N_0 - 2f^2 \kappa^2),$$

daher, indem  $P^0$  in derselben Bedeutung wie vorhin, Gleichung (15), gebraucht wird:

$$(17) \left\{ \begin{array}{l} \text{für die Mantelfläche den nach innen gerichteten} \\ \text{Normaldruck:} \\ P_1 - P^0 = - \frac{n \cdot f^2}{4} \cdot \left( (\kappa^2 - \lambda^2) + (\kappa^2 - \mu^2) \right) \\ \text{für die Endfläche:} \\ P_2 - P^0 = \frac{2n \cdot f^2}{3} \cdot \left( (\kappa^2 - \lambda^2) + (\kappa^2 - \mu^2) \right). \end{array} \right.$$

$P_1 - P^0$  ist nothwendig negativ,  $P_2 - P^0$  aber positiv. Gehen daher bei der Dehnung die Molecüle aus ihrer natürlichen in die stabile Gleichgewichtslage über, so muss dabei, wenn die Deformation bestehen bleiben soll, die Zugkraft, welche auf die Endfläche wirkt, nachlassen, auf der Mantelfläche aber eine Kraft angebracht werden, welche den Stab hindert, sich weiter in die Quere zu contrahiren.

Bei der Compression stellt sich die *C*-Axe in die Stabaxe, die Lage der *A*- und *B*-Axe im Querschnitt bleibt unbestimmt und wir erhalten daher die entsprechenden Werthe von  $P_1 - P^0$  und  $P_2 - P^0$ , indem wir  $\mu^2$  an die Stelle von  $\kappa^2$  treten lassen, daher für die

Compression:

$$(18) \left\{ \begin{array}{l} \text{Mantelfläche} \quad P_1 - P^0 = + \frac{n \cdot f^2}{3} \left( (\lambda^2 - \mu^2) + (\kappa^2 - \mu^2) \right), \\ \text{freie Endfläche} \quad P_2 - P^0 = - \frac{2n f^2}{3} \left( (\lambda^2 - \mu^2) + (\kappa^2 - \mu^2) \right). \end{array} \right.$$

Es ist hier  $P_1 - P^0$  positiv,  $P_2 - P^0$  negativ. Soll daher der comprimirte Stab bei dem Uebergang der Molecüle aus ihrer natürlichen Lage in ihre stabile Gleichgewichtslage seine Gestalt nicht ändern, so muss die Druckkraft auf der Endfläche nachlassen, auf die Mantelfläche aber eine Druckkraft wirken, welche den Stab hindert, sich weiter in die Quere zu dilatiren. Dabei ist bemerkenswerth, dass, wenn nicht gerade  $\lambda^2 - \mu^2 = \kappa^2 - \lambda^2$ , der Werth, um den bei der Dehnung die Zugkraft nachlassen muss, verschieden ist von dem Werth, um den bei der Compression die Druckkraft nachlassen muss.

Zum Schluss füge ich einige Worte darüber hinzu, wie ich mir auf Grund der erhaltenen Resultate die elastische Nachwirkung vorstelle. Ich gehe dabei aus von den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie, nach welcher die Molecüle der Körper sich in lebhafter Bewegung befinden, welche Bewegung theils besteht in Translationsbewegungen der Schwerpunkte der Molecüle, theils in Bewegungen der Molecüle relativ zu ihren Schwerpunkten. Trotz der unregelmässigen Bewegung, in welcher die Molecüle begriffen sind, kann man doch von einer mittleren Anordnung derselben reden, indem man darunter diejenigen Lagen versteht, von welchen sich die Molecüle während einer hinreichend langen Zeit ebenso weit in dem einen wie in dem anderen Sinne entfernen. Unter der Anordnung der Molecüle sei im folgenden immer diese mittlere Anordnung verstanden, unter den Axen der Molecüle ihre Hauptträgheitsachsen.

Im natürlichen Zustand eines isotropen Körpers sind die Schwerpunkte der Molecüle nach allen Richtungen hin gleichförmig angeordnet und ist daher keine Directions-kraft vorhanden, welche die Axen eines Molecüls in bestimmter Weise einzustellen suchte (§. 2). Daher nehme ich an, dass im natürlichen Zustand die Axen der Molecüle an jeder Stelle des Körpers unregelmässig und so liegen, dass keine Richtung im Raum vor einer anderen ausgezeichnet ist. Stellen wir uns nun vor, ein solcher Körper werde deformirt, z. B. ein elastischer Draht tordirt, dann wirkt auf jedes Molecül in der mittleren Anordnung des Systems ein Drehungsmoment, welches die Axen des Molecüls in eine bestimmte Lage einzustellen sucht, und dieses Drehungsmoment ist bei gleicher Position relativ zur stabilen Gleichgewichtslage proportional der Grösse des Torsionswinkels (§. 2). Es wird infolge dessen die zum Schwerpunkt relative Bewegung des Molecüls vermehrt werden um einen Betrag, welcher wächst mit der Grösse der Torsion. Ich nehme nun an, dass das Wärme-gleichgewicht für eine bestimmte Temperatur eine be-

stimmte mittlere lebendige Kraft der zum Schwerpunkte relativen Bewegung erfordert; daher wird durch das Hinzutreten des genannten Betrages das Wärmegleichgewicht gestört werden und seine Herstellung eine Verkleinerung der Excursionen des Molecüls von seiner stabilen Gleichgewichtslage erfordern; es werden daher die Molecüle ihren stabilen Gleichgewichtslagen genähert werden, und zwar um so weiter, je grösser die Torsion; denn um so grösser das Drehungsmoment, um so kleiner muss bei gleicher lebendiger Kraft die Schwingungsamplitude werden.

Die Herstellung des Wärmegleichgewichts wird vermittelt durch die Wirkung (Stösse) der Molecüle auf einander, und es wird eine gewisse Zeit dauern, bis dasselbe eingetreten ist.

Wird daher ein Draht tordirt und auf einem bestimmten Torsionswinkel erhalten, so nähern sich mit der Zeit die Molecüle bis auf einen gewissen Grad ihren stabilen Gleichgewichtslagen; dabei aber nimmt das Torsionsmoment ab, welches den Draht in seiner abgelenkten Lage zu erhalten nöthig ist (§. 5).

Führt man weiter, nachdem dies geschehen ist, den Draht in seine ursprüngliche Lage zurück, so sind die Molecüle noch in bestimmter Weise eingestellt und diese Einstellung verliert sich erst allmählich. So lange aber jene Einstellung besteht, muss auf den Draht, wenn er in seiner natürlichen Lage festgehalten werden soll, ein Drehungsmoment wirken, dessen Sinn dem Sinne der Torsion, die früher bestand, entgegengesetzt ist (§. 5); dieses Drehungsmoment verliert sich in der Masse, als die Molecüle ihrer natürlichen unregelmässigen Lage wieder sich zu bewegen.<sup>1)</sup>

---

1) Es mag erinnert werden, dass das Drehungsmoment, welches ein Molecül in seine stabile Gleichgewichtslage einzustellen sucht, nach Gleichung (7) dem Radius vector des betreffenden Molecüls proportional ist, also gegen den Rand hin wächst; es kann dadurch unter Umständen ein etwas complicirtes Verhalten bei der Torsionsnachwirkung eintreten.

Es muss daher ein System, wie wir es betrachtet haben, Phänomene zeigen, welche der elastischen Nachwirkung entsprechen.

Um noch eine Anwendung auf die Braun'schen Versuche<sup>1)</sup> zu machen, nehmen wir an, ein Draht, welcher eine Zeit lang tordirt erhalten war, werde sich selbst überlassen, nachdem die Schwingungen, die er etwa ausführt, beruhigt sind; er wird dann, wenn kein Drehungsmoment auf ihn wirkt, etwas tordirt bleiben, indem die Molecüle ihren §. 3 berechneten stabilen Gleichgewichtslagen noch genähert sind, und erst in dem Masse, als diese Richtung der Molecüle sich verliert, in seine ursprüngliche Lage zurückkehren. Lässt man nun, während dieser Process vor sich geht, eine dehnende Kraft wirken, so streben die Molecüle den §. 3 für die Dehnung gefundenen stabilen Gleichgewichtslagen zu, für welche das Torsionsmoment Null ist (§. 5); daher wird durch die Dehnung die Torsionsnachwirkung abnehmen. Es werden daher Phänomene eintreten, wie sie Hr. Braun beobachtet hat.

Noch sei erwähnt, dass nach der entwickelten Theorie ein Draht sich bei der Torsionsnachwirkung je nach der Gestalt der Molecüle in die Quere zusammenziehen oder ausdehnen muss (§. 5); sowie, dass die Nachwirkung bei der Dehnung im Allgemeinen von der bei der Compression eintretenden verschieden sein muss (§. 5); Beobachtungen darüber sind mir nicht bekannt.

Zu einer eingehenden Vergleichung mit der Erfahrung sind die entwickelten Vorstellungen deshalb noch nicht reif, weil der Erfolg eines bestimmten Versuchs sich noch nicht quantitativ berechnen lässt. Ich füge nur noch hinzu, dass nach den vorstehenden Entwicklungen bei einem System ausgedehnter Molecüle eine jede Deformation, wenn sie nicht eine gleichförmige Compression oder Ausdehnung ist, nothwendig begleitet ist von einer Erzeugung von Bewegung der Molecüle relativ zu ihren Schwerpunkten,

---

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 337—98.



d. h. von einer Wärmeproduction, also von einem entsprechenden Verlust mechanischer Energie. Gewisse That- sachen, welche die Reibung der tropfbaren Flüssigkeiten betreffen, scheinen mir darauf hinzuweisen, dass bei diesem Phänomen die genannte Art der Wärmeerzeugung eine bedeutende Rolle spielt.

Freiburg i/Br., am 25. April 1878.

---

## VI. *Ueber die elastische Nachwirkung; von Oskar Emil Meyer.*

---

Die Beobachtungen und theoretischen Betrachtungen, welche ich in dieser Abhandlung mittheile, haben den Zweck, ein Urtheil über den Werth verschiedener Theorien zu gewinnen, welche zur Erklärung der elastischen Nachwirkung aufgestellt worden sind. Ich bespreche der Reihe nach einen von mir selbst gemachten Versuch, dann die von Boltzmann und darauf die von Neesen entwickelte Theorie. Endlich wende ich mich zu den von Weber und von Kohlrausch aufgestellten Hypothesen und schliesse mit einigen Formeln, welche nicht den Anspruch erheben, eine vollständige Theorie zu enthalten, welche jedoch einen von Kohlrausch ausgesprochenen Gedanken in einer mit den Beobachtungen übereinstimmenden Weise mathematisch wiederzugeben scheinen.

1. Die Theorie der elastischen Nachwirkung, welche ich vor einigen Jahren<sup>1)</sup> zu entwickeln versucht habe, geht von der Annahme aus, dass in festen Körpern ebenso wie in flüssigen und luftförmigen, eine innere Reibung zwischen ungleich bewegten Theilen wirke. Aus dieser Hypothese wird die Dämpfung berechnet, welche Schwingungen eines elastischen Drahtes durch die innere Rei-

---

1) Pogg. Ann. CLI. p. 108.

bung erleiden; dabei stellt es sich als möglich heraus, dass die rascheren Schwingungen, welche ohne diese Dämpfung zu Obertönen Anlass geben würden, weniger stark gedämpft werden als die tieferen, besonders weniger als diejenigen des Grundtons. In jenen langsamer verschwindenden Bewegungen glaubte ich die Erklärung der elastischen Nachwirkung gefunden zu haben.

Diese Theorie ergibt zwar als nothwendig, dass infolge der inneren Reibung eine Art von elastischer Nachwirkung eintreten muss; man wird demnach wohl kaum zweifeln dürfen, dass diese Art von Nachwirkung in der Natur wirklich vorkommt, da die Annahme, dass in unvollkommen elastischen Körpern eine ähnliche innere Reibung wie in Flüssigkeiten besteht, mindestens sehr wahrscheinlich ist.

Trotzdem darf nicht als festgestellt angesehen werden, dass die Art von Nachwirkung, welche nach meiner theoretischen Berechnung nothwendig eintreten muss, mit derjenigen Nachwirkung identisch ist, welche W. Weber entdeckt hat und welche nach ihm zahlreiche Beobachter untersucht haben. In diesem Sinne glaube ich die vielfach gegen meine Theorie geäußerten Bedenken verstehen zu müssen. Dies gilt namentlich von den Bemerkungen, welche Kohlrausch<sup>1)</sup> über meine Theorie gemacht hat; denn der Kernpunkt seiner Kritik liegt in dem Einwande, dass die elastische Nachwirkung zu langsam verlaufe, als dass sie durch Reibung zu erklären sei. Freilich unterlässt Kohlrausch, einen Beweis für diese Behauptung durch Zahlen zu geben; doch ist auch bei diesem Mangel auf die Ansicht eines so erfahrenen Beobachters kein geringer Werth zu legen.

Es ist im wesentlichen dieselbe Einwendung, welche Boltzmann im Eingange seiner theoretischen Abhandlung<sup>2)</sup> unter Anführung von Zahlenwerthen erhebt. Aus

---

1) Pogg. Ann. CLX. p. 225.

2) Wien. Sitzungsber. LXX. 1874. Pogg. Ann. Ergbd. VII. p. 627.

den Beobachtungen, welche Streintz über die Dämpfung von Torsionsschwingungen angestellt hat, berechnet er, dass bei diesen Versuchen die Bedingungen nicht erfüllt sind, durch welche nach meiner Theorie die Dämpfung der Obertöne schwächer als die des Grundtones wird.

Obwohl ich diesen Gegengrund als berechtigt anerkenne und die Nothwendigkeit einsehe, meine Hypothese über die Reibung angemessen zu modificiren, so wird durch denselben doch derjenige Punkt, durch welchen sich die von mir vorgeschlagene Theorie von den anderen wesentlich unterscheidet, nicht berührt. Meine Rechnung beruht nämlich auf der Voraussetzung, dass die Spannung an den verschiedenen Stellen eines in Nachwirkung begriffenen elastischen Körpers von ungleicher Stärke sei, während man sonst ohne allen Beweis angenommen zu haben scheint, dass die Bewegung bei völligem Gleichgewicht der elastischen Kräfte erfolge, also lediglich durch Kräfte geschehe, welche der Elasticität fremd sind.

Aus diesem Grunde hat auch Boltzmann<sup>1)</sup> für nöthig befunden, selber Beobachtungen anzustellen, durch welche die zweifelhafte Frage zu entscheiden sein würde. Er befestigte zu dem Ende kleine Spiegelchen an einem, vermuthlich mit Belastung, aufgehängten Drathe, welcher durch eine vorausgegangene Torsion in Nachwirkung versetzt war. Boltzmann beobachtete, dass alle Spiegelchen sich mit einer ihrem Abstände vom festen Ende des Drathes proportionalen Geschwindigkeit bewegten, und schloss daraus im Widerspruche mit meiner Theorie, dass während der Dauer der Nachwirkung die elastische Spannung im Drathe in jedem Augenblicke an allen Stellen des Drathes den gleichen Werth besitze, so dass sie sich zwar mit der Zeit, aber nicht mit dem Orte verändere.

Diesen Beobachtungen Boltzmann's scheint ein Versuch, welchen Neesen<sup>2)</sup> zur Entscheidung derselben Frage

1) Tagebl. d. Naturf. Vers. in Graz p. 209. 1875. Wien. akad. Anz. XIV. p. 239. 1877.

2) Pogg. Ann. CLVII. p. 584.

angestellt hat, zu widersprechen. Neesen spannte einen Kautschukfaden, dessen Mitte einen Spiegel trug, zwischen zwei Klemmen, in welchen er die Enden befestigte, aus. Wurde durch Drehung eines der Enden der Faden tordirt, so zeigte der Spiegel in der Mitte eine Nachwirkungsbewegung an, welche auf Ungleichheit der Spannung in der oberen und in der unteren Hälfte des Fadens deutete. Zu dem gleichen Schlusse berechtigt ein Versuch, welchen ich in ähnlicher Weise mit zwei als bifilare Aufhängung eines Apparates dienenden Dräthen angestellt habe.<sup>1)</sup>

Der Widerspruch würde sich lösen lassen, wenn wir beachten, dass der Schluss, welchen Boltzmann aus seinen Beobachtungen zieht, keine unbedingt zwingende Kraft besitzt; denn nach jeder Theorie, auch nach der meinigen, nähert sich der Zustand eines elastischen Körpers mit der Zeit mehr und mehr einer solchen Regelmässigkeit, dass die Spannung überall in seinem ganzen Inneren sich ausgeglichen hat. In sehr elastischen Körpern wird diese Ausglei chung sehr bald nach einer Deformation nahezu erreicht worden sein, so dass eine anfangs etwa vorhandene Ungleichmässigkeit der Spannung und der Bewegung leicht der Beobachtung entgehen und sich in deren Fehlern verstecken wird.

Ich habe deshalb neue Beobachtungen zur Prüfung der Frage unternommen; und zwar habe ich die von Neesen angewandte Methode benutzt, weil gegen diese der soeben erläuterte Zweifel nicht erhoben werden kann, während sie eine wirklich bestehende Ungleichheit der Spannung sehr viel sicherer zu erkennen gestattet. Ich habe jedoch statt des Kautschukfadens meistens Metalldrähte angewandt.

Der zur Untersuchung dienende Drath wurde zwischen zwei an einer Wand vertical über einander befestigten Torsionskreisen (aus der Werkstatt von Dr. Meyerstein in Göttingen), von denen der untere in umgekehrter

---

1) Pogg. Ann. CLIV. p. 357.

Stellung angebracht war, ausgespannt, so dass der Drath sowohl vom oberen als auch vom unteren Ende aus tordirt werden konnte. Am Drathe waren mehrere Spiegel angebracht, auf welche Fernröhre gerichtet wurden, welche nebst Scalen den Spiegeln gegenüber festgeschraubt waren. Hierbei wich ich ebenfalls von Boltzmann ab, welcher sehr kleine Spiegel-Bruchstücke von 1 qmm Grösse benutzte, um den Drath nicht zu beschweren, und das von diesen entworfene Beugungsbild mit einer Lupe beobachtete; ich nahm Steinheil'sche vorn belegte Silberspiegel, welche bei einem Durchmesser von 2 cm eine Dicke von nur 1 mm besitzen und mit ihren aus Aluminium gefertigten Fassungen nur je 1,5 gr wiegen, und habe keinen Grund, damit unzufrieden zu sein, dass ich Poggen-dorff's und Gauss' Methode der Spiegelablesung beibehielt.

Mit diesem Apparate habe ich, ebenso wie Neesen, sowohl diejenige Nachwirkung beobachtet, welche dem Eintritt einer Torsion folgt, als auch diejenige, welche sich nach dem Aufhören einer solchen zeigt. Nach beiderlei Methoden, bei Torsion und bei Detorsion, habe ich zahlreiche Versuche mit verschiedenartigen Metalldräthen, welche sämmtlich bei etwa 1 mm Dicke eine Länge von reichlich 1,5 m besaßen, angestellt, ausserdem mit einem vierkantigen Kautschukfaden. Unter den untersuchten Dräthen, welche aus Messing, Kupfer, Eisen, Zink, Aluminium und Silber bestanden, habe ich keinen gefunden, bei welchem ich nicht regelmässig bei jedem Versuche eine Bewegung der Spiegel, welche längere oder kürzere Zeit andauerte, deutlich wahrgenommen hätte. Selbst bei federhartem Stahl liess sich dieselbe Veränderung in der Stellung der Spiegel noch sicher nachweisen, obwohl sie sehr viel geringer auftrat und sehr viel rascher verschwand. Bei Kautschuk war die Regelmässigkeit durch die nie endenden Schwingungen häufig gestört.

Die Bewegung eines Spiegels geschah anfangs rascher, allmählich langsamer nach einer und derselben Richtung;

in einigen seltenen Fällen folgte eine geringere Bewegung in entgegengesetzter Richtung, welche von einer früher vorausgegangenen Torsion herzurühren schien. Die Richtung der Bewegung wurde durch diejenige der ursächlichen Torsion bestimmt, da sie sich umkehrte, wenn die Torsion in entgegengesetzter Richtung vorgenommen worden war.

Die Stärke und die Dauer dieser Bewegungen hängen vom Stoffe ab; sie sind beide um so grösser, je weicher das Metall ist. Bei Stahl waren sie, wie bereits bemerkt, am kleinsten. Die stärkste Bewegung beobachtete ich beim Aluminium, die längste Dauer beim Silber. Es bewegten sich beispielsweise nach einer Torsion von  $180^{\circ}$  die Spiegel am Aluminiumdrath im Laufe von 3 Stunden so weit, dass die Bilder der Scalen um 4 bis 5 cm weit wanderten; dies entspricht, da die Entfernung der Spiegel von den Scalen 2,25 m betrug, einer Drehung der Spiegel um mehr als  $\frac{1}{2}^{\circ}$ . Bei Silberdräthen geschah die Bewegung des Scalenbildes unter denselben Umständen etwa 1 cm weit, doch dauerte sie einen ganzen Tag stetig an. Am Stahldraht bewegten sich die Spiegel so wenig, dass die Stellung auf der Scale sich nur um Millimeter oder um Bruchtheile derselben änderte; auch verschwand sie in wenigen Minuten; doch trat sie mit grosser Regelmässigkeit ein.

Diese Beobachtungen lassen nur eine Deutung zu: da die Enden der Dräthe fest waren und sich durch besondere dort angebrachte Spiegel als unbeweglich erwiesen, während die mittleren Theile sich bewegten, so kann die Torsionsspannung im Drahte nicht sofort zum definitiven Gleichgewicht gelangt sein, sondern es müssen Ungleichheiten dieser Spannung vorhanden gewesen sein, deren Ausgleichung längere Zeit erforderte.

Trotzdem darf man aus meinen Versuchen nicht auf die Richtigkeit der Theorie schliessen, sondern eher auf das Gegentheil; denn es war leicht zu erkennen, dass die Ursache der beobachteten Ungleichheit der Spannung lediglich in der ungleichmässigen elastischen Beschaffenheit der untersuchten Dräthe zu suchen war. Die elastische

Nachwirkung, welche durch eine Drehung des oberen Torsionskreises hervorgerufen war, geschah nicht in derselben Weise, wie wenn der untere Kreis um denselben Winkel gedreht worden war. Meistens folgten die Spiegel in ihren Bewegungen nur einem der beiden Enden in der gleichen Richtung; dagegen bewegten sie sich, nachdem das andere Ende gedreht worden war, in einer der ausgeführten Drehung entgegengesetzten Richtung. Bei anderen Dräthen bewegten sich die Spiegel zwar immer in der Richtung, in welcher die Drehung ausgeführt worden war, mochte das obere oder das untere Ende gedreht worden sein; doch waren in beiden Fällen bei gleichen Drehungswinkeln die beobachteten Nachwirkungen nicht gleich.

Nur einer der beiden untersuchten Stahldräthe zeigte ein ganz symmetrisches und gesetzmässiges Verhalten, welches auch mit der Theorie vollkommen übereinstimmen würde. Nach der Aufhebung einer Torsion, welche längere Zeit bestanden hatte, bewegten sich der obere und der untere Spiegel in entgegengesetzten Richtungen, während ein dritter in der Mitte angebrachter Spiegel in Ruhe blieb; die beobachteten Bewegungen der beiden erstgenannten Spiegel geschahen so, dass auf eine nachwirkende Detorsion des mittleren Stückes zu schliessen war. Bei diesem Drahte waren also anfangs die beiden Endstücke der äusseren Kraft, welche die Torsion aufgehoben hatte, in stärkerem Masse unterworfen gewesen, als das Mittelstück, in welches ihre Wirkung erst allmählich mit voller Stärke einzudringen vermochte.

Jedoch dürfen wir auch von diesem Drahte nicht als zweifellos feststehende Thatsache annehmen, dass er vollkommen gleichartig in allen seinen Theilen gewesen wäre. Es wäre vielmehr möglich, dass bei ihm die Ungleichartigkeit mit einer gewissen Symmetrie vertheilt war, etwa so, dass die Mitte weniger gut gehärtet war, als die beiden Enden.

Wir werden demnach von allen Dräthen als höchst wahrscheinlich anzunehmen haben, dass sie nicht homogen

waren. Dann sind die Versuche bis zu einem gewissen Grade einfach zu deuten. Ein nicht homogener Drath muss sich ähnlich verhalten, wie ein aus zwei ungleichen Stücken zusammengesetzter. Wäre ein derartig zusammengelötheter Drath zu den beschriebenen Versuchen benutzt worden, so würde in der That nach einer Drehung eines der Enden die Löthstelle in der Mitte sich haben bewegen müssen, weil die elastische Nachwirkung in verschiedenartigen Stoffen mit ungleicher Schnelligkeit verläuft.

Trotzdem sind meine Beobachtungen nicht werthlos. Sie beweisen zunächst, wie gering der Werth von Beobachtungen über die Elasticität ist, wenn sie mit Dräthen angestellt sind, welche nicht auf ihre Gleichmässigkeit geprüft sind. Es wäre sicherlich mehr zu empfehlen, als Material, wie Wold. Voigt<sup>1)</sup> gethan, Steinsalz oder andere Krystalle zu wählen. In der Ungleichmässigkeit der Dräthe wird vermuthlich die Erklärung der auch von mir<sup>2)</sup> gemachten Erfahrung liegen, dass Beobachtungen, welche über die Abnahme der Amplituden bei verschiedener Länge des Drathes gemacht worden sind, so geringe Uebereinstimmung unter einander zeigen.

Ferner aber beweisen meine jetzt mitgetheilten Erfahrungen in Bezug auf die früher von mir aufgestellte Theorie, dass die in symmetrischer Regelmässigkeit verlaufende elastische Nachwirkung, wie sie von jener Theorie gefordert wird, verschwindend klein gegen diejenige Nachwirkung ist, welche aus der ungleichmässigen Beschaffenheit der Dräthe entsteht; da nun die letztere, weil sie sich aus dem Unterschiede der Eigenschaften herschreibt, nur die Differenz der Nachwirkungen in den ungleichen Theilen darstellt, so wird die von der Reibungstheorie verlangte

1) Pogg. Ann. Ergbd. VII.

2) In den Zahlen, welche ich in meiner Abhandlung im CXIII. Bande von Pogg. Ann. mitgetheilt habe, sind übrigens einige Fehler enthalten; es muss p. 397 Z. 3 und 4 v. u. gelesen werden:

$$\alpha = 0,302,$$

$$\sqrt{\eta_0 \varrho_0} = 0,000\ 821, \quad \eta_0 = 0,000\ 520.$$



Nachwirkung ebenfalls derjenigen gegenüber, welche in völlig homogenen Körpern beobachtet wird, als verschwindend klein angesehen werden müssen.

Ich bin deshalb jetzt überzeugt, dass die aus der Reibungstheorie gefolgerte elastische Nachwirkung, obwohl sie vermuthlich existirt, nicht mit der von W. Weber entdeckten Erscheinung identisch sein kann; die letztere lässt sich nicht, wie ich früher, durch meine ersten unvollkommenen Beobachtungen getäuscht, angenommen hatte, aus der Annahme einer inneren Reibung erklären, sondern man muss nach einem von dieser verschiedenen Erklärungsgrunde suchen.

2. Ein zweiter Versuch, die Theorie der elastischen Nachwirkung mathematisch zu formuliren, ist von Boltzmann<sup>1)</sup> gemacht worden. Boltzmann's Hypothese besteht im Grunde nur in der Annahme, dass die elastische Nachwirkung wirklich existirt. Er verzichtet, wie bereits Kohlrausch<sup>2)</sup> bemerkt hat, darauf, eine Erklärung der Erscheinung zu geben, und begnügt sich damit, ihre Gesetze in Formeln zu bringen. Dadurch erhält Boltzmann's Unternehmen einen hohen Grad von Allgemeinheit, aber auch zugleich von Unbestimmtheit, welche zu Bedenken Anlass gibt.

Es ist von Warburg<sup>3)</sup> schon hervorgehoben worden, dass Boltzmann's Theorie nicht auf atomistischen Hypothesen beruhe. Es fragt sich, ob wir die ganze Allgemeinheit der Boltzmann'schen Formeln und Vorstellungen beibehalten dürfen, wenn wir die Hypothese, dass die Körper aus Atomen bestehen, in seine Theorie einführen.

Die Kraft, welche ein Atom auf ein anderes ausübt, kann, da die Atome selbst unveränderlich sind, ihren

---

1) In der bereits citirten Abhandlung im LXX. der Wien. Ber., welche im VII. Ergbd. dieser Ann. mit einigen Veränderungen abgedruckt ist.

2) Pogg. Ann. CLX. p. 227-

3) Ber. d. naturf. Ges. in Freiburg i/B. VII. Heft 2. Wied. Ann. IV. p. 232.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IV.

Werth nur dadurch mit der Zeit ändern, dass die Atome sich bewegen und ihre Lage gegeneinander ändern. Sie kann aus demselben Grunde nicht von den Zuständen, in welchen sich die Atome früher einmal befunden haben, abhängen; sondern es kann der Werth, welchen diese Kraft in irgend einem bestimmten Augenblicke erreicht, nur durch diejenigen Umstände bestimmt werden, in welchen die Atome sich in demselben Augenblicke befinden; denn sonst müssten sie in irgend einer Weise einen dauernden Eindruck von der Vergangenheit erhalten und bewahrt haben. Wir dürfen also über die Kraft, welche zwei Atome aufeinander ausüben, nur solche Annahmen zulassen, dass ihr Werth ausser von den Massen der Atome und von ihrer Entfernung nur von der augenblicklichen relativen Bewegung abhängt.

Weiter dürfen wir den soeben benutzten unbestimmten Ausdruck „relative Bewegung“ nur so deuten, dass wir darunter die relative Geschwindigkeit verstehen; wir haben dabei nicht an die beschleunigende Kraft oder an die höheren Differentialquotienten zu denken. Denn wir würden zu der ebenso unmöglichen Annahme gelangen, dass die Wirkung zweier Atome aufeinander von den später folgenden Zuständen abhängt, wenn wir uns vorstellen wollten, dass sie von der Beschleunigung, d: h. der demnächst eintretenden grösseren oder kleineren Geschwindigkeit der relativen Bewegung abhängig sei.

Somit kommen wir zu dem Schlusse, dass zwischen den Atomen eines elastischen Körpers nur solche Kräfte, deren Grösse und Richtung durch die augenblicklichen Verrückungen und Geschwindigkeiten der Theilchen bestimmt werden, als wirksam angenommen werden dürfen. Hieraus folgt nothwendigerweise, dass während der ganzen Zeitdauer der elastischen Bewegung und Nachwirkung der Zustand des ganzen Körpers für jeden Augenblick völlig bestimmt sein muss, wenn für irgend einen Moment die Werthe der Verrückungen und der Geschwindigkeiten aller Theilchen gegeben sind.

Dieser Forderung genügt die Hypothese, aus welcher Boltzmann seine Theorie der elastischen Nachwirkung entwickelt, nicht, wenigstens im allgemeinen nicht. Die Hypothese besteht darin, dass Boltzmann die Eigenschaft, welche an den Bewegungen der elastischen Körper beobachtet worden ist, auf die Ursachen dieser Bewegungen, auf die elastischen Spannkkräfte überträgt. Boltzmann nimmt also an, dass eine Verrückung, welche die Theile eines elastischen Körpers gegeneinander erleiden, nicht sofort im Augenblicke ihres Entstehens diejenige Spannung hervorruft, welche von der Theorie der Elasticität gefordert wird; sondern es dauert eine gewisse Zeit, bis die normale Spannung völlig entwickelt ist. Jede elastische Verrückung wirkt also eine Zeit lang nach; und in jedem Augenblicke ist von allen kürzlich vorausgegangenen Verrückungen die Nachwirkung zu spüren.

Hiernach ist klar, dass die elastische Bewegung und Verrückung des gegebenen Körpers nicht völlig bestimmt ist, wenn der Zustand der Bewegung und Verrückung jedes seiner Theilchen für einen bestimmten Augenblick gegeben ist; sondern man muss noch ausserdem sämtliche vorausgegangenen Zustände desselben, die ganze Geschichte seiner früheren Schicksale kennen, um seinen Zustand zu irgend einer späteren Zeit bestimmen zu können. Demnach ist nach Boltzmann's Vorstellung ein elastischer Körper kein Aggregat von Atomen, welches so beschaffen wäre, wie man in der analytischen Mechanik ein System von Massenpunkten zu denken pflegt.

Der Unterschied beider Vorstellungen verschwindet in einem besonderen Falle. Um sie zur Uebereinstimmung zu bringen, hat man nur nöthig, Boltzmann's Hypothese so zu specialisiren, dass die Nachwirkung einer elastischen Verrückung sich nicht durch eine Zeit von endlicher Dauer ausdehne, sondern dass sie sich nur während einer unendlich kurzen Zeit äussere. In diesem Falle verwandeln sich Boltzmann's Formeln, wie er selbst am Schlusse

seiner Abhandlung nachgewiesen hat, in die Differentialgleichungen der Reibungstheorie; sie werden also mit den von mir benutzten identisch, und diese genügen der erwähnten Forderung.

Hr. Boltzmann bekämpft nun aber meine Hypothese und meine Theorie. Ich muss also annehmen, dass er auch die soeben erwähnte Specialisirung seiner Formeln verwirft, und dass nach seiner Ansicht die nachwirkende Kraft, welche durch eine elastische Verrückung hervorgerufen worden ist, nicht nur während eines unendlich kurzen Augenblickes, sondern während einer Zeit von endlicher messbarer Dauer thätig bleibt. Dann aber befindet sich Boltzmann's Theorie unbestreitbar in Widerspruch mit den üblichen Vorstellungen der Atomistik, wie ich sie oben näher erläutert habe.

Aus dieser Verlegenheit gibt es allerdings noch Auswege. Wir können uns z. B. die Atome als veränderlich, z. B. als elastisch vorstellen; denn dann können sie Eindrücke früherer Ereignisse bewahren. Oder wir können uns zwischen den Atomen einen Aether denken, dessen Bewegungen durch frühere Vorgänge bestimmt sind und auf die Atome zurückwirken. Aber derartige Annahmen möchte ich wenigstens so lange nicht machen, als es noch eine andere Möglichkeit gibt, die Schwierigkeit zu lösen; ich würde vorziehen anzunehmen, dass die elastischen Kräfte nur eine unendlich kurze Zeit nachwirken können. Dann finden wir, dass die Nachwirkung nur von der augenblicklichen und der unmittelbar vorhergehenden Verrückung, oder, was dasselbe ist, nur von den augenblicklichen Werthen der Verrückung und Geschwindigkeit abhängen kann. Hierdurch aber kommen wir von selbst zu den Formeln meiner Theorie, welche die Kräfte der Elasticität und der Reibung enthalten; denn von diesen beiden Arten von Kräften hängen die ersteren nur von der augenblicklichen Verrückung, die letzteren nur von der augenblicklich stattfindenden Geschwindigkeit ab. Somit widerspricht Hrn. Boltzmann's Theorie der meinigen durchaus nicht,

sondern sie kann im Gegentheil als eine neue Herleitung der von mir benutzten Formeln angesehen werden.

Diesen Gedanken habe ich bereits bei einer früheren Gelegenheit auszudrücken beabsichtigt, indem ich in einer kurzen Notiz sagte<sup>1)</sup>, dass die von Boltzmann schliesslich aufgestellten Formeln mit den meinigen vollständig übereinstimmen. Diese Bemerkung scheint Hr. Boltzmann missverstanden zu haben, da er den Abdruck seiner Abhandlung in diesen Annalen mit der Anmerkung<sup>2)</sup> versehen hat: „Es ist dies der Aufsatz, von welchem Hr. O. E. Meyer behauptet, dass die daselbst aufgestellten Gleichungen mit den seinigen vollständig übereinstimmen.“ Meine Behauptung bezieht sich, wie ich ausdrücklich bemerkt habe, nur auf die Schlussformeln der Boltzmann'schen Abhandlung, auf die allgemeinen Differentialgleichungen der Reibungstheorie. Was den übrigen Inhalt der Abhandlung — mit Ausnahme eines von mir früher behandelten Beispiels — anbetrifft, so habe ich die Uebereinstimmung zwischen Hrn. Boltzmann's und meinen Rechnungen niemals behauptet; ich halte vielmehr die Bedenken, welche von P. M. Schmidt<sup>3)</sup> in Betreff einiger speciellen Anwendungen erhoben sind, für begründet.

Nach den vorstehenden Erörterungen hege ich die Ansicht, dass mit meiner auch Hrn. Boltzmann's Theorie der elastischen Nachwirkung aufgegeben werden muss.

3. Eine der Boltzmann'schen sehr ähnliche Theorie hat Neesen<sup>4)</sup> entwickelt. Auch Hr. Neesen nimmt die Existenz der Nachwirkung als gegeben an und gelangt aus dieser Annahme zu Formeln, welche den von Boltzmann aufgestellten sehr verwandt sind, jedoch sich wesentlich von jenen unterscheiden. In Neesen's Formeln erschei-

---

1) Pogg. Ann. CLIV. p. 360.

2) Pogg. Ann. Ergbd. VII. p. 624.

3) Wied. Ann. II. p. 270.

4) Pogg. Ann. CLVII. p. 579.

nen nämlich nicht die Werthe der vorausgegangenen Verrückungen, sondern es treten zu den gewöhnlichen Formeln der Elasticitätstheorie Factoren hinzu, welche die Deutung zulassen, dass die Werthe der Elasticitätsconstanten während der Dauer der Nachwirkung eine zeitliche Veränderung erleiden.

Diese Vorstellung veränderlicher Constanten mag wie ein Widerspruch in sich selbst aussehen, sie enthält aber nichts absurdes; denn wir sehen ja z. B. bei dem Process des Härtens, dass der Stahl einen veränderten Werth seines Elasticitätscoëfficienten annimmt, und dasselbe geschieht durch das Magnetisiren.

Indess haftet der Theorie Neesen's noch der Mangel an, dass die zeitliche Veränderung des Elasticitätscoëfficienten nur in der allgemeinen Form einer unbestimmt bleibenden Function der Zeit ausgedrückt erscheint. Es müsste, wie ich denke, diese Veränderlichkeit in ihrer Abhängigkeit von den Verrückungen und von den Geschwindigkeiten, welche ihrerseits wieder Functionen der Zeit sind, hervortreten; erst dann würde die Theorie eine Erklärung und nicht eine blosse Beschreibung der Thatsachen bilden können.

Nach dieser Auffassung würden die Differentialgleichungen der elastischen Nachwirkung nicht zu der Klasse der linearen gehören können. Diese Vermuthung findet eine wichtige Bestätigung in den von Kohlrausch angestellten Beobachtungen und in dessen theoretischen Ansichten, welche ich im folgenden besprechen will.

4. Weber <sup>1)</sup> hat bereits die Vermuthung aufgestellt, dass die elastische Nachwirkung dadurch hervorgebracht werde, dass die Theilchen des elastischen Körpers neben einer Verschiebung auch eine Drehung um ihren Schwerpunkt erfahren. Diese Ansicht, welcher auch Clausius <sup>2)</sup> beigetreten ist, hat namentlich durch G. Wiedemann's <sup>3)</sup>

---

1) Pogg. Ann. XXXIV und LIV.

2) Pogg. Ann. LXXVI.

3) Pogg. Ann. CIII, CVI, CVII.

Arbeiten über die Beziehungen zwischen Magnetismus und Torsion eine feste Stütze erhalten. Dieselbe Meinung hat auch Kohlrausch<sup>1)</sup> ausgesprochen, jedoch mehrfach mit einer eigenthümlichen Modification, welche ich für einen wichtigen Fortschritt halte. Während nämlich seine Vorgänger, wie Kohlrausch anfänglich selber, an langsame Drehungen aus einer Lage in eine andere gedacht zu haben scheinen und die Ursache der Nachwirkung in einer durch die Drehungen verursachten allmählichen Aenderung der Elasticitätsconstanten suchen, spricht Kohlrausch in späteren Abhandlungen von ganz anderen molecularen Drehungen; er denkt an die kinetische Theorie der Wärme und meint die raschen Umdrehungen, welche nach den von Clausius formulirten Ansichten die Theilchen eines erwärmten festen Körpers entweder um ihren Schwerpunkt oder um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Damit würden wir, wie es auch F. Braun<sup>2)</sup> für nöthig hält, dahin gelangt sein, die Ursache der elastischen Nachwirkung in einer nicht mit der elastischen Cohäsion verwandten Kraft zu suchen; und wir würden es mit Roiti<sup>3)</sup> für möglich halten dürfen, dass auch in Flüssigkeiten elastische Nachwirkung vorkommt.

Die von Kohlrausch begründete Ansicht, deren Richtigkeit seine Versuche überzeugend zu beweisen scheinen, lässt sich zwar in Worten einfach aussprechen und zu einer Erklärung der Erscheinung in allgemeinen Zügen verwerthen; jedoch bietet sie dem mathematischen Ansatz eine nicht geringe Schwierigkeit dadurch, dass uns über die Art der Bewegungen, welche wir als Wärme wahrnehmen, nichts näheres bekannt ist. Wir wissen nur ihre Energie zu messen. Uns bleibt also, wenn wir den Einfluss jener calorischen Bewegungen auf die elastischen Erscheinungen berechnen wollen, nichts anderes zu thun übrig,

---

1) Pogg. Ann. CXIX, CXXVIII, CXLI, CLVIII.

2) Pogg. Ann. CLIX.

3) Nuovo Cimento (3) III. Jan.- und Febr.-Heft 1878.

als den Energiewerth beider zu vergleichen; dagegen müssen wir bei unserer jetzigen Unkenntniss darauf verzichten, die bewegenden oder Druckkräfte in Ansatz zu bringen. Eine mathematisch strenge Durchführung der Rechnung scheint vor der Hand noch nicht möglich zu sein. Wenn ich trotzdem im folgenden für einen einfachen Fall Formeln aufstelle, welche ich nur sehr mangelhaft durch eine Annäherung und mittelst einer Hypothese zu begründen vermag, so geschieht es nur, weil die Auflösungen derselben die beobachteten Gesetze so gut wiedergeben, dass diese Uebereinsimmung vielleicht als ein Ersatz des mangelhaften Beweises angesehen werden darf.

Es sei  $u$  die Verrückung, welche eine Stelle eines elastischen Drahtes in der Entfernung  $x$  vom befestigten Ende zur Zeit  $t$  erlitten hat; über die Richtung dieser Verrückung will ich nichts voraussetzen, sie mag in einer Dehnung bestehen oder einen Drehungswinkel darstellen; in beiden Fällen wird  $u$  der Differentialgleichung:

$$\varepsilon \frac{d^2 u}{dt^2} = \mu \frac{d^2 u}{dx^2}$$

genügen, falls  $\varepsilon$  die Dichtigkeit und  $\mu$  die in Betracht kommende Elasticitätsconstante des Drahtes ist. Diese Formel multiplicire ich mit dem ersten Differentialquotienten von  $u$  nach  $x$ , also mit einer Grösse, welche als Maass der relativen Verrückung zweier benachbarter Stellen gelten kann. Die so entstehende Gleichung:

$$\varepsilon \frac{du}{dx} \frac{d^2 u}{dt^2} = \mu \frac{du}{dx} \frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2} \mu \left( \frac{du}{dx} \right)^2 \right)$$

enthält links vom Gleichheitszeichen eine Grösse, welche man als das Moment der bewegenden Kraft bei relativer Bewegung bezeichnen könnte; rechts steht dagegen der Differentialquotient einer bekannten Grösse, des Potentials oder der durch die elastische Spannkraft geleisteten Arbeit. Die ursprüngliche Differentialgleichung ist also in der gewünschten Weise dahin transformirt, dass sie statt der elastischen Druckkraft nunmehr die potentielle Energie



derselben enthält. Um jetzt auch die kinetische Energie der Wärme  $W$  zu berücksichtigen, füge ich dieselbe, durch Multiplication mit dem mechanischen Aequivalent  $I$  der Wärmeeinheit auf mechanisches Mass reducirt, zu jenem Ausdrucke der potentiellen Energie hinzu und erhalte die vervollständigte Gleichung:

$$\epsilon \frac{du}{dx} \frac{d^2u}{dt^2} = \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2} u \left( \frac{du}{dx} \right)^2 + IW \right).$$

Da diese Gleichung nicht den absoluten Betrag der Wärme  $W$ , sondern nur deren Differentialquotienten oder mit anderen Worten den Unterschied der Wärme verschiedener Stellen enthält, so liefert sie nur dann eine von Null verschiedene Correction der üblichen Gleichungen, wenn die Temperatur an verschiedenen Stellen ungleich ist. Eine Ungleichmässigkeit der Temperaturvertheilung kann in dem betrachteten Falle nur in Folge der ungleich schnellen Bewegung an verschiedenen Stellen des Drahtes entstehen, indem diese mechanische Bewegung durch innere Reibung in Wärme umgesetzt wird. Diese Bemerkung scheint zu der Annahme zu berechtigen, dass die entstandene Ungleichheit der Temperatur den Unterschieden der Energie der mechanischen Bewegung proportional zu setzen sei, oder dass:

$$I \frac{dW}{dx} = \zeta \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2} \epsilon \left( \frac{du}{dt} \right)^2 \right)$$

sei, wo  $\zeta$  eine Constante ist. Durch diese Hypothese erhalten wir schliesslich die Differentialgleichung:

$$\epsilon \frac{du}{dx} \frac{d^2u}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left( u \left( \frac{du}{dx} \right)^2 + \zeta \epsilon \left( \frac{du}{dt} \right)^2 \right),$$

oder:

$$\epsilon \frac{du}{dx} \frac{d^2u}{dt^2} = \mu \frac{du}{dx} \frac{d^2u}{dx^2} + \zeta \epsilon \frac{du}{dt} \frac{d^2u}{dx dt},$$

welche die noch vollständigere Gestalt:

$$\epsilon \frac{du}{dx} \frac{d^2u}{dt^2} = \mu \frac{du}{dx} \frac{d^2u}{dx^2} + \eta \frac{du}{dx} \frac{d^3u}{dx^2 dt} + \zeta \epsilon \frac{du}{dt} \frac{d^2u}{dx dt}$$

annimmt, wenn wir die innere Reibung hinzufügen und unter  $\eta$  den Reibungscoefficienten verstehen.

Ehe wir diese Formel zur Anwendung auf ein specielles Beispiel integrieren, habe ich darauf aufmerksam zu machen, dass durch die Art und Weise, in welcher das neue Correctionsglied eingeführt wurde, die Bedeutung der Grösse  $u$  eine geringe Aenderung erlitten hat. Während man nämlich sonst darunter die Verrückung aus der anfänglichen Lage zu verstehen pflegt, ist jetzt  $u$  als der Abstand der Theilchen von derjenigen Lage anzusehen, in welcher die Geschwindigkeit:

$$\frac{du}{dt} = 0$$

ist, also als Abstand von der Endlage.

Der Gleichung genügt die Annahme, dass die Verrückung  $u$  auch, wenn sie mit der Zeit veränderlich ist, stets gleichmässig über die Länge des Drahtes vertheilt sein kann, so dass in Uebereinstimmung mit Boltzmann's und meinen Beobachtungen  $u$  eine lineare Function von  $x$  bildet. In diesem Falle wird die Gleichung einfacher:

$$\frac{du}{dx} \frac{d^2u}{dt^2} = \zeta \frac{du}{dt} \frac{d^2u}{dx dt},$$

und sie wird durch die Lösung:

$$u = \frac{Ax}{(a+t)^n}$$

erfüllt, in welcher  $A$  und  $a$  beliebige Constanten sind, während die Gleichung:

$$n + 1 = n\zeta$$

zur Bestimmung des Exponenten  $n$  dient.

Die gefundene Formel ist dieselbe, welche Weber und Kohlrausch stets mit bestem Erfolge zur Darstellung ihrer Beobachtungen benutzt haben. Weber hat anfangs für  $n$  den Werth 1 gewählt, später hat er kleinere Werthe benutzt.

Die Constanten  $A$  und  $a$  sind aus den Anfangswerthen der Verrückung und Geschwindigkeit zu bestimmen. Da-

bei ist jedoch zu bemerken, dass unsere Formel nur eine particulare Auflösung der ursprünglichen Differentialgleichung darstellt, und dass es deshalb nicht möglich ist, jeden beliebigen Anfangszustand durch dieselbe darzustellen.

Die Werthe der Constanten können auch negativ ausfallen. Ist  $a$  negativ, so bedingt dies einen Wechsel im Vorzeichen von  $u$ ; die Formel kann also dann vielleicht die Beobachtungen der Nachwirkung darstellen, welche nach zwei entgegengesetzt gerichteten äusseren Eingriffen, Dehnungen oder Torsionen, eintreten.

Da die Differentialgleichung nicht linear ist, so ist in einem solchen Falle das Princip der Superposition nicht in der gewöhnlichen Weise auf die Auflösungen der Gleichungen anwendbar. Es ist jedoch auch empirisch noch nicht bewiesen, dass in einem Falle, in welchem die Nachwirkungen von zwei Dehnungen oder Torsionen gleichzeitig wahrgenommen werden, die Summe beider Wirkungen beobachtet wird. Kohlrausch<sup>1)</sup> hat sich sogar gegen die letztere einfache Annahme ausgesprochen, was ich für meine jetzige Auffassung günstig deuten darf.

Die neuen Formeln scheinen also in der That besser als meine früheren geeignet zu sein, die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung darzustellen. Jedoch halte ich sie, wie ich wiederholt bemerke, nicht für den Ausdruck einer vollendeten Theorie, welche zu entwickeln erst dann gelingen wird, wenn neben der kinetischen Theorie der Gase eine kinetische Theorie der festen Körper ausgebildet sein wird. Vielleicht ist es möglich, auf dem von Warburg eingeschlagenen Wege zu einer strengeren Herleitung geeigneter Formeln zu gelangen.

Breslau, im März 1878.

---

1) Pogg. Ann. CLX. p. 228.

VII. *Ueber die Constante der Verbreitung der Kohlensäure im reinen Wasser; von Sigmund v. Wroblewski.*

In einer Abhandlung, welche im Decemberhefte dieser Annalen (II. p. 481—513) erschien, zeigte ich, dass man sämtliche Erscheinungen der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen (seien diese flüssig, festflüssig oder fest), soweit sie durch die störende Wirkung der Schwere nicht verdeckt werden, durch Angabe zweier Constanten vollständig beschreiben kann. Die eine dieser Constanten, den Sättigungscoëfficienten  $S$ , habe ich durch die Gleichung:

$$S = A_\theta \cdot \frac{p}{76}$$

definirt, wo  $A_\theta$  den Absorptionscoëfficienten der betreffenden Substanz für die Temperatur  $\theta$  und  $\frac{p}{76}$  den auf 76 cm Quecksilberdruck als Einheit bezogenen Druck, unter welchem die Sättigung stattfindet, bedeuten. Da der Sättigungscoëfficient mit dem Drucke sich ändert, so ist es gut, wenn man eine bestimmte Temperatur im Auge hat, sich über den Druck zu verständigen, für welchen der angegebene Coëfficient gilt. Am zweckmässigsten ist hierzu den Druck  $= 1$  (d. h. 76 cm Quecksilberdruck) zu wählen und in diesem Falle ist der Sättigungscoëfficient gleich dem Absorptionscoëfficienten. Er ist nach den bekannten absorptiometrischen Methoden zu ermitteln. Die zweite dort definirte Constante  $D$ , die man mit Rücksicht auf die Allgemeinheit der gewonnenen Resultate am einfachsten die Constante der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen nennen kann, lässt sich nach einer von mir a. a. O. beschriebenen Methode ermitteln.

Seither ist es mir gelungen diese Methode derart zu vervollkommen, dass sie jetzt die Constante  $D$  mit einer von mir zuerst nicht erwarteten Exactheit zu messen ge-

stattet. Mit Rücksicht auf die a. a. O. p. 507—508 angeführten Fehlerquellen construirte ich nach dem Principe des dort (p. 483—487) beschriebenen Apparates einen grossen mehrfach wesentlich verbesserten Doppelapparat. Die Beschreibung desselben werde ich später geben. Hier möge bloss erwähnt werden, dass der eine für die Aufnahme der Flüssigkeit dienende, im Inneren vergoldete Cylinder 8 cm im Durchmesser hat und die zugehörigen Glasplatten 17 cm breit und 30,8 cm lang sind. Ich werde diesen Apparat den Apparat Nr. I. nennen. Der Cylinder des zweiten Apparates, den ich dem entsprechend mit der Nr. II. bezeichnen werde, hat 9,95 cm im Durchmesser und die zugehörigen Glasplatten sind 21 cm breit und 33,8 cm lang. Beide Cylinder befinden sich in demselben Wasserbehälter. Die Maassröhre, welche zu dem Apparat Nr. I. gehört, ist mit Millimeterscala versehen; diejenige des Apparates Nr. II. ist in zehntel Cubikcentimeter getheilt. Bei Nr. I. beträgt der Inhalt des Röhrenstückes von 1 mm Länge 0,05377 ccm bei 16,3° C.; bei Nr. II. beträgt die Länge des Röhrenstückes, dessen Inhalt 0,1 ccm ist, 1,6 mm. Die angegebenen Dimensionen gestatten die Dauer der Versuche auf wenige Minuten zu reduciren, wodurch die Fehler, welche durch Schwankungen des Barometerstandes entstehen, beseitigt werden. In der Uebereinstimmung der Werthe der Constante  $D$ , welche mit dem Apparate Nr. I. und gleich nachher mit dem Apparate Nr. II. ermittelt werden, darf man eine Garantie erblicken dafür, dass die in den beiden Apparaten gänzlich verschiedenen Dimensionen der Cylinder, Trichter und Röhrensysteme von keinem Einfluss auf den Verlauf des Versuches sind, und dass der ermittelte Werth der Constante nur von der Beschaffenheit der Flüssigkeit und des Gases abhängig ist.

Es schien mir von Wichtigkeit mit diesem Apparate zuerst zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, die Constante  $D$  bei reinem Wasser zu bestimmen, trotzdem die Wirkung der Schwere, wie ich a. a. O. gezeigt habe, hier so störend auftritt und den Diffusionsvorgang verdeckt.

Die Thatsache, dass man die Constante  $D$  bei den Oelen bestimmen kann, wenn man die Berechnung nur auf dasjenige Stadium des Versuches ausdehnt, in welchem das Biot-Fourier'sche Gesetz noch zum Ausdruck kommt<sup>1)</sup>; die Gestalt der Curve, welche die Beziehung zwischen der seit Beginn des Versuches verflossenen Zeit und der absorbirten Gasmenge in schwach concentrirten Krytalloid- oder Colloidlösungen darstellt, und schliesslich die nähere Betrachtung der Versuche mit Wasser, welche auf den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt sind<sup>2)</sup>; überzeugten mich von der Möglichkeit jener Bestimmung. Bei allen diesen Versuchen mit Wasser war die zur Absorption der ersten Volumeneinheit erforderliche Zeit immer kürzer als die zur Absorption jeder weiteren Volumeneinheit nöthige. Die Geschwindigkeit der Gasaufnahme verlangsamte sich also von Anfang des Versuches an allmählich, bis sie schliesslich einen bestimmten, fast constanten Werth erhielt. Wenn man die von mir gegebene Erklärung<sup>3)</sup> dieser Erscheinung überdenkt, so gewinnt man die Ueberzeugung, dass die Sache nicht anders sein kann. Die Kohlensäure muss zuerst hinreichend tief in die Flüssigkeit eingedrungen sein und die Dichtigkeit der oberen Partien des Wassers sich hinreichend verändert haben, ehe die Schwere im Stande ist die Zähigkeit der Flüssigkeit zu überwinden und die schwerer gewordenen Partien des Wassers zum Sinken zu bringen. So lange letzteres nicht eingetreten ist, muss die oben ausgesprochene Möglichkeit der Bestimmung vorhanden sein. Und in der That zeigten die gleich anzuführenden Versuche, dass bei den Temperaturen von 10—14° C. beinahe während der zwei ersten Minuten der Vorgang der Verbreitung der Kohlensäure in reinem Wasser noch durch das Biot-Fourier'sche Gesetz dargestellt und die Constante  $D$  ermittelt werden kann.

---

1) a. a. O. p. 511.

2) a. a. O. p. 488—490.

3) a. a. O. p. 500 und 502.

Da der Verlauf des Versuches zu kurz ist, um von einem Beobachter verfolgt werden zu können, so hatte Hr. Assistent E. Oehler die Güte, die Ablesungen des Quecksilberstandes in der Maassröhre und die Notirung der Zeit zu übernehmen, während ich die Glasplatten übereinander schob und nachher durch das Emporschrauben des Gefässes mit Quecksilber<sup>1)</sup> die Kohlensäure in dem Apparate unter dem constanten Druck hielt. Ich habe auf diese Weise über 100 Versuche angestellt und aus jedem Versuche etwa 8—10 Werthe der Constante  $D$  berechnet. Ich führe hier nur die letzte, mit grösster Sorgfalt ausgeführte Versuchsreihe an. Sie besteht aus 9 Doppelversuchen und liefert 109 Werthe der Constante  $D$ .

Die Constante wurde nach der Formel:

$$(I) \quad D = \frac{\pi}{4 \Omega^2} \left( \frac{v}{(1 + \alpha \theta') A_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{t}$$

berechnet.<sup>2)</sup> Der Brigg'sche Logarithmus von  $\frac{\pi}{4 \Omega^2}$  ist:

für den Apparat Nr. I 0,49255—4

„ „ „ „ II 0,11363—4.

In der nachstehenden Tabelle bedeuten:

$v$  bei dem Apparate Nr. I die Anzahl der Millimeter der Maassröhre. Um das Volumen auszudrücken, muss diese Grösse mit 0,05377 (log. 0,73057—2) multiplicirt werden. Bei dem Apparate Nr. II, wo die Maassröhre in zehntel Cubikcentimeter getheilt ist, bedeutet  $v$  das Volumen in Cubikcentimetern.

$t$  die Zeit in Secunden seit Beginn des Versuches.<sup>3)</sup>

$\theta$  die Temperatur des Wassers.

$A_0$  den Absorptionscoefficienten des Wassers nach Bunsen<sup>4)</sup>, berechnet aus der Formel:  $A_0 = 1,7967 - 0,07761 \cdot \theta + 0,0016424 \cdot \theta^2$ .

1) Vgl. Taf. VI Fig. 1a und p. 487 a. a. O.

2) Ableitung a. a. O. p. 507.

3) Der Uebersichtlichkeit wegen habe ich sowohl die Stellung des Quecksilbers zu Anfang des Versuches als auch die Zeit  $= 0$  gesetzt, und dem entsprechend sämtliche übrige Ablesungen ungerechnet.

4) Gasom. Meth. p. 162.

$B$  den auf  $0^0$  reducirten Barometerstand.

$\theta'$  die Temperatur der Kohlensäure zu Anfang und zu Ende des Versuches.<sup>1)</sup>

$\alpha$  den Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure nach Jolly<sup>2)</sup> 0,003706.

$D$  die zu bestimmende Constante. Ihre Dimension ist:  

$$\frac{\text{Quadratcentimeter}}{\text{Secunde}}.$$

I. $\theta = 12,5$ . $A_\theta = 1,0832$ . $B = 759,7$ .							
Apparat Nr. I.				Apparat Nr. II.			
$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$	$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$
25	18	13,1	2418	1,6	12,5	13,5	2054
31	28	—	2390	2,27	25,5	—	2027
35	37	—	2306	2,9	42,5	—	1985
39	48	—	2207	3,4	55,5	—	2089
45	63	—	2239	3,88	74,5	—	2027
52	82	—	2297	4,3	91,5	—	2027
63	111	13,2	2491	4,8	108,5	—	2130
—	—	—	—	5,1	120,5	13,8	2165
II. $\theta = 11,5$ . $A_\theta = 1,1214$ . $B = 754,8$ .							
21	13	11,8	2226	2,03	15,5	12,2	2513
31	29	—	2277	3,08	37,5	—	2391
41	51	—	2162	3,63	54,5	—	2285
51	77	—	2216	3,88	63,5	—	2241
56	90	—	2286	4,43	84,5	—	2195
61	105	—	2325	5,03	104,5	12,3	2288
III. $\theta = 11,3$ . $A_\theta = 1,1308$ . $B = 756,8$ .							
24,1	13,5	12,05	2771	1,9	18	12,3	1863
32,1	21,5	—	3087	2,45	30	—	1901
35,1	30,5	—	2602	3,1	45	—	1983
46,1	50,5	—	2711	3,6	54	—	2229
55,1	72,5	—	2697	4,1	70	—	2225
59,1	82,5	—	2727	4,4	86	—	2091
64,1	94,5	—	2801	4,9	101	—	2208
—	—	—	—	5,1	112	12,4	2157

1) Zur Berechnung wurde das arithmetische Mittel von diesen beiden Temperaturen benutzt. Wo nur eine Temperatur angegeben ist, war dieselbe während der Dauer des Versuches unverändert geblieben.

1) Pogg. Ann. Jubelbd.



IV.  $\theta = 11,45$ .  $A_0 = 1,1234$ .  $B = 755,8$ .

Apparat Nr. I.				Apparat Nr. II.			
$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$	$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$
24	<u>16,5</u>	<u>12,5</u>	2271	<u>2,25</u>	<u>19</u>	<u>12,7</u>	2501
31	<u>25,5</u>	—	2451	<u>2,88</u>	<u>33</u>	—	2359
37	<u>38,5</u>	—	2313	<u>3,28</u>	<u>48</u>	—	2104
49	<u>67,5</u>	—	2314	<u>4,08</u>	<u>73</u>	—	2140
54	<u>81,5</u>	—	2327	<u>4,48</u>	<u>91</u>	—	2070
<u>59,5</u>	<u>97,5</u>	—	2360	<u>5,08</u>	<u>110</u>	—	2202

V.  $\theta = 11,7$ .  $A_0 = 1,1135$ .  $B = 754,8$ .

$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$	$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$
21,5	13	<u>12,85</u>	2349	<u>2,18</u>	<u>16</u>	<u>13,3</u>	2825
<u>28,5</u>	23	—	2332	<u>2,83</u>	<u>29</u>	—	2627
<u>39,5</u>	45	—	2290	<u>3,63</u>	<u>47</u>	—	2667
<u>44,5</u>	58	—	2255	<u>3,98</u>	<u>63</u>	—	2391
<u>49,5</u>	72	—	2248	<u>4,43</u>	<u>79</u>	—	2363
<u>54,5</u>	84	—	2335	<u>5,03</u>	<u>99</u>	<u>13,4</u>	2431
<u>59,5</u>	100	—	2337	—	—	—	—

VI.  $\theta = 12,3$ .  $A_0 = 1,0906$ .  $B = 753,2$ .

$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$	$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$
21	15	<u>13,4</u>	2016	<u>1,98</u>	<u>15,5</u>	<u>13,6</u>	2501
32	31	—	2265	<u>2,7</u>	<u>30,5</u>	—	2363
36	39	—	2279	<u>3,3</u>	<u>48,5</u>	—	2220
<u>45</u>	64	—	2170	<u>4,1</u>	<u>79,5</u>	—	2091
<u>50</u>	81	—	2116	<u>5,0</u>	<u>112,5</u>	<u>13,9</u>	2197
<u>56</u>	97	—	2217	—	—	—	—
<u>60</u>	110	—	2244	—	—	—	—

VII.  $\theta = 12,95$ .  $A_0 = 1,0671$ .  $B = 761,4$ .

$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$	$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$
24	<u>13,5</u>	<u>14</u>	3044	<u>1,87</u>	<u>13</u>	<u>14,3</u>	2766
32	<u>23,5</u>	—	3108	<u>2,77</u>	<u>31</u>	—	2545
<u>42</u>	<u>44,5</u>	—	2828	<u>3,37</u>	<u>50</u>	—	2336
<u>48</u>	<u>61,5</u>	—	2672	<u>4,07</u>	<u>71</u>	—	2399
<u>51</u>	<u>87,5</u>	—	2649	<u>4,37</u>	<u>82</u>	—	2395
<u>61</u>	<u>100,5</u>	—	2641	<u>5,07</u>	<u>105</u>	<u>14,4</u>	2517

VIII.  $\theta = 12,5$ .  $A_0 = 1,0832$ .  $B = 763,7$ .

$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$	$v$	$t$	$\theta'$	$10^8 D$
—	—	—	—	<u>2,3</u>	<u>23</u>	<u>13,3</u>	2312
—	—	—	—	<u>2,85</u>	<u>36</u>	—	2268
—	—	—	—	<u>3,48</u>	<u>53</u>	—	2296
—	—	—	—	<u>4,1</u>	<u>77</u>	—	2194
—	—	—	—	<u>4,6</u>	<u>93</u>	—	2287
—	—	—	—	<u>5,4</u>	<u>120</u>	<u>13,4</u>	2442

$$\theta = 12,55. \quad A_0 = 1,0813. \quad B = 759,7.$$

Apparat Nr. I.				Apparat Nr. II.			
<i>v</i>	<i>t</i>	<i>g'</i>	$10^8 D$	<i>v</i>	<i>t</i>	<i>g'</i>	$10^8 D$
22,7	13	13	2773	2,02	16	13,3	2571
32,4	25	—	2938	2,72	28	—	2664
42,2	43	—	2897	3,32	48	—	2315
48,2	58	—	2802	3,82	61	—	2412
55,2	78	—	2733	4,22	76	—	2363
61,2	94	—	2788	4,92	101	13,5	2438

Es ist mir nicht gelungen, die Schwankungen des Werthes der Constante *D* in engere Grenzen zu bringen. Ich bestimmte aber die untere Grenze des Werthes auf folgende Weise. Die Formel (I), nach welcher *D* berechnet wird, setzt voraus, dass man im Apparate ganz reine Kohlensäure hat. Enthält das Gas aber Spuren von Luft, so muss der Versuch nach der Formel:

$$(II) \quad D = \frac{\pi}{4 \Omega^2} \left( \frac{v}{(1 + \alpha g') A_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{t} \cdot \left( \frac{b - o - w}{b - o - w - h} \right)^2$$

berechnet werden, wo *b* den Barometerstand, *o* den Olivenöldruck, *w* den Wasserdampfdruck und *h* den Partialdruck der Luft im Apparate bedeuten. Ist *h*=0, so geht die Formel (II) in (I) über. Hat man deshalb unreine Kohlensäure und rechnet nach der Formel (I), so wird der Werth von *D* kleiner ausfallen, als er in Wirklichkeit ist. Um den Werth, welchen *D* in dem letzteren Falle erhält, zu bestimmen, füllte ich die Apparate mit reiner Kohlensäure und liess dann eine bestimmte Menge Luft blasenweise in die Apparate eintreten.

#### Versuch I.

In den Apparat Nr. I sind 10 Blasen Luft (etwa 1,48 ccm) eingelassen worden; in den Apparat Nr. II ebenfalls 10 Blasen (etwa 2,85 ccm). Versuch mit Nr. I ist etwa  $\frac{3}{4}$  Stunde nach dem Lufteinlassen angestellt, Versuch mit Nr. II etwa nach  $\frac{1}{4}$  Stunde.

Apparat I.	$10^8 D = 2103$	2275	2258	2196	2325	2337
„ II.	$10^8 D = 2103$	1957	1943	1954	1953	2094

Versuch II. 30 Blasen eingelassen.

Apparat I.	$10^3 D = 2006$	2113	2107	2142	2154	2520
„ II.	$10^3 D = 1810$	1648	2029	1825	1764	1856

Versuch III. 45 Blasen eingelassen.

App. II.	$10^3 D = 1545$	1625	1514	1419	1590	1574	1684
----------	-----------------	------	------	------	------	------	------

Versuch IV. 100 Blasen eingelassen.

Apparat I.	$10^3 D = 1562$	1534	1505	1533	1559	1650
------------	-----------------	------	------	------	------	------

Aus diesen Versuchen folgt, dass alle Werthe von  $D$ , welche kleiner sind als 0,000022 sicher falsch sind.

Beim ersten Anblick scheint es auffallend, dass das Beimengen von Luft, wenn man den Versuch nach der Formel (I) berechnet, bloß den Werth von  $D$  afficirt, nicht aber den Verlauf des Versuches. Der Grund dafür liegt aber in dem relativ grossen Werthe der Constante der freien Diffusion für Kohlensäure-Luft, die nach Loschmidt  $0,142 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$  beträgt, wodurch die Zusammensetzung des Gases an der Oberfläche der Flüssigkeit während der kurzen Dauer des Versuches bei dem grossen Inhalte des Apparates durch Absorption nicht merklich geändert werden kann. Aus diesem Grunde hat auch der Umstand, ob das Wasser im Cylinder vollständig von Luft befreit ist oder nicht, auf den Verlauf des Versuches keinen Einfluss.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass man mit meiner Methode die Constante  $D$  in jeder Flüssigkeit bestimmen kann und zwar ohne Rücksicht darauf, ob die störende Wirkung der Schwere eintritt oder nicht. Diese Untersuchung drängt nun zur Erledigung einer ganzen Reihe neuer Probleme. Ich will hier einige derselben, deren Lösung mich gegenwärtig beschäftigt, anführen.

Zuerst ist zu vermuthen, dass die Constante der Verbreitung der Kohlensäure in einer Flüssigkeit von der Temperatur der letzteren abhängig ist. Die Bestimmung dieser Abhängigkeit ist sehr schwierig und wird noch eine weitere Vervollkommnung der Methode erfordern.

Zweitens muss ermittelt werden, ob beide Constanten  $S$  und  $D$  nicht in einer functionellen Beziehung zu einander stehen. Diese Frage wird leicht zu beantworten sein, da sich durch Mengen der Kohlensäure mit einem gar nicht oder nur wenig absorbirbaren Gase der Druck der Kohlensäure auf die Flüssigkeit und dem entsprechend der Sättigungscoefficient beliebig ändern lassen.

Die dritte und wichtigste Frage, zu deren Lösung ich schon vor Jahresfrist eine grosse Anzahl von Vorversuche ausgeführt habe, bezieht sich darauf, ob der Werth der Constante  $D$  im Wasser sich ändert oder nicht, wenn man irgend einen Körper im letzteren auflöst. Die bis jetzt von mir in dieser Richtung angestellten Orientirungsversuche sind nicht der Art, um gleich publicirt zu werden und die Sache erfordert noch umfangreiche Untersuchungen und vor allem zahlreiche exacte Messungen. Um aber mir die Priorität der Entdeckung für jeden Fall zu sichern, erlaube ich mir schon hier mitzutheilen, dass in dem erwähnten Falle der Werth der Constante  $D$  abnimmt (besonders stark in Lösungen von Glycerin im Wasser)<sup>1)</sup>, und dass ferner eine Beziehung zwischen dem Werthe der Constante  $D$  und der Zähigkeit der Lösung zu existiren scheint. Diesem Gegenstande wird meine nächste Mittheilung gewidmet sein.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg, März 1878.

#### Nachschrift.

In Nr. IX des Anzeigers der Wiener Academie (Sitzung vom 21. März d. J.), welche in Strassburg am 24. April im Buchhandel erschien, theilt Hr. Stefan mit, die Constante der Verbreitung der Kohlensäure im Wasser ermittelt zu haben. Da er indessen ihren numerischen

---

1) Vgl. auch a. a. O. p. 510 Versuche mit Glycerinlösungen und den Werth von  $D$  bei einer Kochsalzlösung. Bei dieser Gelegenheit muss ich ausdrücklich betonen, dass die dort beschriebenen Versuche nicht mit chemisch reinem Chlornatrium, sondern mit käuflichem ungereinigtem Kochsalz, dessen Lösung nur einmal durch Papier filtrirt wurde, angestellt waren.

Werth nicht angibt und sich mit dem Ausdruck, sie sei „nahe so gross“ wie die Diffusionsconstante des Chlorkaliums<sup>1)</sup> im Wasser begnügt, so reicht diese Angabe nicht aus, um seine Bestimmungen mit meinen obigen zu vergleichen. — 29. April 1878.

### VIII. *Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande; von Dr. G. Brügelmann.*

(Zweite Abhandlung.)

Im Verlaufe meiner weiteren Untersuchungen bin ich zur Darstellung grösserer Strontian- und Barytkrystalle, als früher<sup>2)</sup>, sowie zur Ermittlung mehrerer krystallographischer Eigenschaften und des specifischen Gewichtes und specifischen Volumens der drei Oxyde gelangt.

I. Darstellung grösserer Strontian- und Baryt-Krystalle. Bei SrO und BaO sowohl wie auch beim CaO ist man nach meinen zahlreichen Versuchen an die Zersetzung einer nur kleinen Menge der entsprechenden salpetersauren Salze auf einmal gebunden, wenn man die unter den obwaltenden Verhältnissen grösstmöglichen Krystalle erhalten will. Beim Kalke sind dies die bereits früher als passend zur Zersetzung im Porzellantiegel an-

1) Diese Constante ist meines Wissens nie direct bestimmt worden. Aus den Versuchen Beilstein's (Liebig Ann. XCIX p. 196) weiss man nur, dass das Chlorkalium etwa 1,2 mal schneller im Wasser diffundirt, als das Chlornatrium (vgl. auch Marignac: Recherches sur la diffusion simultanée de quelques sels p. 33). Die Constante des Chlornatriums beträgt nach den neuesten Bestimmungen von Johannisjanz (Wied. Ann. II. p. 43) im Mittel  $0,459 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$  oder  $0,0000053 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$ . Danach wäre die Constante des Chlorkaliums  $0,0000064 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$ , also eine Zahl, die noch nicht ein Drittel der von mir oben angegebenen Zahlen ausmacht.

2) Vgl. Wied. Ann. II. p. 466.

gegebenen Quantitäten, beim Strontian und Baryt beziehungsweise etwa 20 und 15 gr, oder was genauer, weil die salpetersauren Salze je nach der Darstellung oft von verschiedenem Wassergehalte, von jedem der drei Salze solche Mengen, dass dieselben etwa 8 gr Oxyd entsprechen.

Auch Strontian und Baryt lassen sich in bedeckten Porzellantiegeln (z. B. Meissener Tiegeln von 6,5 cm Höhe und 8 cm Oeffnung), welche man bis fast an den Deckel in Cokesfeuer einsetzt, darstellen. Die auf diese Art erhaltenen Präparate, ebenso der Kalk, erweisen sich, abgesehen von der aus den Tiegeln stammenden geringen Menge von Kieselsäure, den im Porzellankolben gewonnenen allerdings nicht ganz gleichwerthig, so dass meiner früheren Angabe entsprechend die Anwendung der Kolben immer dann unvermeidlich ist, wenn man sich der absoluten Reinheit der Präparate möglichst nähern muss; auch lassen sich in einem Kolben die genannten Salzmenge weit öfter zersetzen und deshalb weit grössere Mengen der Oxyde darstellen als in einem Tiegel. Allein wenn es sich hauptsächlich um die Beobachtung der Krystallform oder einiger anderen krystallographischen Eigenschaften, welche erst durch die Berührung der Krystalle mit den Feuergasen als chemischen Agentien zum Vorschein kommen, handelt, sind Porzellantiegel die geeigneten Zersetzungsgefässe.<sup>1)</sup>

Die bei der Verarbeitung der vorerwähnten Salzmenge entstehenden Strontiankrystalle sind vielfach, besonders bei Beleuchtung durch das directe Sonnenlicht, schon mit blossem Auge deutlich wahrzunehmen. Die grössten solcher namentlich an der Oberfläche dünner Krusten beobachteten Exemplare hatten eine Kantenlänge von etwa 0,5 mm, wogegen beim Baryt zur Wahrnehmung

---

1) Die Darstellung des Kalkes in Platingefässen über der Glühlampe ist nicht statthaft, weil das Platin durch den Kalk, obwohl dieser an sich ohne Einwirkung auf das Metall, dennoch in Folge der gleichzeitigen Gegenwart von unzersetztem salpetersauren Salze als Flussmittel angegriffen wird.

der Krystalle das Mikroskop erforderlich ist; aber schon bei Anwendung von 25—50 maliger Vergrösserung erscheint die ganze Masse durch und durch aus einzelnen schönen Würfeln aufgebaut. Denselben Anblick gewähren auch die in der beschriebenen Weise erhaltenen Kalk- und Strontianpräparate unter dem Mikroskope.

Isomorphe Mischungen der Oxyde wurden verschiedentlich durch gleichzeitige Zersetzung von je 4 gr Oxyd entsprechenden Salz mengen in den schon erwähnten grössten Meissner Porzellantiegeln dargestellt. Die meisten der so erhaltenen vielfach gut ausgebildeten Krystalle waren nur mikroskopisch, während einzelne annähernd der Ausdehnung der grössten beobachteten Strontiankrystalle gleich kamen.

II. Krystallographische Eigenschaften. Die Spaltbarkeit, welche mit den Würfelflächen parallel vorhanden und als vollkommen zu bezeichnen ist, liess sich wegen der Kleinheit der Objecte nur durch Betrachtung der in Folge Zerstoßens erhaltenen Spaltungs lamellen und Spaltungsformen im reflectirten sowohl wie im durchfallenden Lichte unter dem Mikroskope nachweisen. Ausser von parallel mit  $\infty 0 \infty$  verlaufenden, in der Spaltungsrichtung begründeten Linien und Sprüngen zeigen sich die Spaltungs lamellen auch von eben solchen in der Richtung der Diagonale der Würfelflächen durchzogen, wodurch also das Vorhandensein noch einer zweiten, aber weniger scharf ausgeprägten Cohäsionsrichtung angedeutet wird. Die auftretenden Bruchflächen wird glatt, aber nicht eben, und die Durchsichtigkeit der Krystalle, ist nicht nur, wie in meiner ersten Abhandlung angegeben, eine ziemlich hohe, sondern bei wohl gelungenen Krystallen sämtlicher drei Oxyde eine vollkommene. Treten dagegen Störungen bei der Bildung ein, wie sie z. B. in einer ungleichmässigen Zersetzung oder in einer Einwirkung der umgebenden Gase begründet sind, so entstehen einerseits charakteristische Wachsthumerscheinungen, andererseits Unebenheiten der Oberfläche. Eine durch das Wachsthum hervorgerufene Unregelmässigkeit, nur an, namentlich grösse-

ren, Kalk-, (Fig. 1), und Strontiankrystallen wahrzunehmen, besteht darin, dass die betreffenden Exemplare erscheinen, als sei aus den drei sichtbaren zu einer Ecke zusammenstossenden Flächen je eine kleinere ebenfalls quadratische Fläche gegenüber den der Ecke zugehörigen Winkeln gleichsam ausgeschnitten, eine Gestaltung, welche übrigens mit der dem abgebildeten Exemplare eigenen Vollkommenheit nicht häufig auftritt; die Umrisse sind vielmehr meist weniger scharf und die Entwicklung der drei sich rechtwinklig kreuzenden Balken auf ihrem Wege zur Bildung eines ringsum geschlossenen Krystalles bald weiter, bald weniger weit vorgeschritten.

Aus der Betrachtung dieser Wachstumsform, der zufolge die Kalk- und Strontiankrystalle bei Annahme ihrer Unterlage als Horizontale, und soweit dies übersehbar, in der der Fig. 1 ent-

Fig. 1.



Vergr. 1:29.

sprechenden Weise, immer in der Richtung einer Ecke, nicht einer Fläche, aufgewachsen sind, also auch mit einer Ecke emporragen, gibt sich als Wachstumsrichtung der Krystalle die octaëdrische zu erkennen.<sup>1)</sup> Die glänzende Oberfläche gut entwickelter Krystalle erscheint bei allen drei Oxyden oft von grösseren oder kleineren, rundlichen oder länglich gestreckten Poren bedeckt; auch bieten die Krystalle häufig ein Aussehen dar, als hätten sie gleichsam eine beginnende Schmelzung erlitten: Die Form ist indessen, wenn die sogleich näher betrachtete, diese Erscheinung hervorbringende Einwirkung nicht zu weit gegangen, noch deutlich wahrzunehmen, aber die Ecken und Kanten sind abgestumpft und die Flächen uneben, so dass die Krystalle ganz trübe erscheinen. Da dieselben im reinen Zustande feuerbeständig, so kann hier nur insofern von einer Schmelzung die Rede sein, als die erwähnte Veränderung jedenfalls in einer Einwirkung der

1) vgl. auch A. Knop, *Molecularconstitution und Wachsthum der Krystalle*, Leipzig 1867.



aus den umgebenden Gasen stammenden Verbindungen Wasser und Kohlensäure, sowie des Sauerstoffes ihren Grund hat, Strontian- und Barythydrat wie auch Baryum-superoxyd aber wenigstens schmelzbar sind. Bei der Darstellung in einem unversehrten Porzellankolben ist daher eine solche Veränderung der Krystalle ausgeschlossen; dagegen habe ich sie mehrfach bei den Tiegelpräparaten, besonders aber dann stets beobachtet, wenn dieselben nach vollendeter Zersetzung noch kurze Zeit im Feuer belassen, auch wohl die Deckel in geringen Zwischenräumen abgehoben wurden und überhaupt nachweislich ein Zutritt der umgebenden Gase stattgefunden hatte. Ueberschreitet dieser Zutritt nicht einen gewissen Grad, so erscheinen ausserordentlich scharf und deutlich auf jeder Würfelfläche der Kalk- oder Strontiankrystalle mit den vier Kanten parallel laufende, mehr oder weniger breite und kleine Quadrate zeigende Streifungen, wie dies Fig. 2 für die Fläche eines Strontiankrystalles wiedergibt. Da nun einmal die vorstehende auf die Tiegelpräparate beschränkte Art der Streifung auch bei diesen nur auf die Oberfläche der Masse, also auf die den Gasen zugänglichen

Fig. 2.



Vergr. 1 : 140.

Krystalle sich erstreckt und ausserdem bei vorsichtiger mikrochemischer Behandlung der Objecte mit verdünnten Säuren (z. B. auf das fünffache verdünnter Salzsäure) unter deutlicher Entwicklung zahlreicher Kohlensäurebläschen — welche bei Krystallen mit glatter Oberfläche nicht hervorzubringen sind — verschwindet, so werden die beobachteten quadratischen Zeichnungen wohl nichts anderes als Aetzfiguren sein, und fallen die durch diese ange deuteten Cohäsionsrichtungen demnach im vorliegenden Falle zusammen mit den entsprechenden durch die Spaltbarkeit bedingten Richtungen.

Beim Baryt konnten ebensowenig wie bei dem isomorphen Mischungen der Oxyde Wachstumserscheinungen oder Aetzfiguren bemerkt werden.

III. Specifisches Gewicht und specifisches Volumen. Zur Feststellung des specifischen Gewichtes und Volumens hat dasselbe fast vollkommen reine Material gedient, dessen Untersuchung auch zu den in meiner ersten Abhandlung mitgetheilten analytischen Belegen<sup>1)</sup> geführt hat.<sup>2)</sup> Sodann sind die nachstehenden Zahlen für das spec. Gewicht das arithmetische Mittel aus den entsprechenden, durch fünf Versuche für jedes Oxyd gefundenen Werthen (wenn das spec. Gewicht des Wassers zu 1 angenommen wird):

Specifisches Gewicht von:

$$\text{Ca O} = 3,251, \text{ Sr O} = 4,750, \text{ Ba O} = 5,722,$$

aus denen sich das specifische Volumen wie folgt berechnet:

Specifisches Volumen von:

$$\text{Ca O} = 17,225, \text{ Sr O} = 21,789, \text{ Ba O} = 26,739.$$

Da die drei Oxyde isomorphe Mischungen zu bilden vermögen, so ist es bemerkenswerth, dass die von H. Kopp entdeckte Thatsache, der zufolge „Verbindungen, welche bei ähnlicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen, im allgemeinen sehr nahe dasselbe specifische Volumen haben“ gerade hier bei drei Verbindungen von völlig analoger Zusammensetzung und so

1) Wied. Ann. II. p. 475.

2) In den Ber. d. D. chem. Ges. II. p. 148 und besonders VII. p. 542—543 macht C. Rammelsberg die Mittheilung, durch Glühen von salpetersaurem Baryt erhalte man nicht Ba O sondern eine sauerstoffreichere Verbindung als Endergebniss, für die man die Formel  $2\text{Ba O} + \text{Ba O}_2$  annehmen könne, und der sich durch starkes Glühen nur bei Berührung mit Kohlensäure Sauerstoff entziehen lasse. Ich habe jedoch trotz wiederholter durch Analysen controlirter Versuche ein solches Präparat nicht erhalten können, bin vielmehr in Uebereinstimmung mit den bisherigen Angaben der chemischen Werke zu dem Resultate gelangt, dass salpetersaurer Baryt durch starkes bis zum vollkommenen Entweichen der Gase andauerndes Erhitzen und Glühen bei genügendem Luftabschluss, — während den Analysen zufolge Kohlensäure nicht eingewirkt hatte — ausschliesslich die Verbindung Ba O liefert.

ähnlichen chemischen Eigenschaften keine Geltung hat, obwohl dennoch eine Regelmässigkeit (auch für das spec. Gewicht) darin besteht, dass die für den Strontian gefundene Zahl dem Mittel aus den entsprechenden Werthen für Kalk und Baryt fast genau gleich ist:

Spec. Gewicht:	Spec. Volumen:
von $\text{SrO} = 4,750$ ,	von $\text{SrO} = 21,789$ .
Mittel aus $\text{CaO} + \text{BaO} = 4,487$ ,	$\text{CaO} + \text{BaO} = 21,982$ .

Die betreffenden Versuche wurden sämmtlich mit Anwendung von Anilin, Toluol und Xylol in ganz reinem Zustande (für ein jedes der drei Oxyde, auf welche diese Flüssigkeiten nachweislich ohne chemische Einwirkung sind) in einem Pyknometer von etwa 22 ccm Inhalt und bei genau  $15^{\circ}\text{C}$ . bewirkt. Die immer zwischen annähernd 2 und 10 gr betragenden Substanzmengen wurden so schnell wie möglich höchst fein zerrieben und endlich bei sämmtlichen Bestimmungen, was unbedingt erforderlich, weil die anhaftende Luft sonst nicht vollständig zu entfernen ist, die die Substanz umgebende Flüssigkeit unter fortwährendem Umschwenken zum Sieden erhitzt.

Düsseldorf, 28. Februar 1878.

---

**IX. Krystallisirtes Zinkoxyd aus salpetersaurem Zinkoxyd, zugleich als neues Beispiel von Hemi-morphismus; von Dr. G. Brügelmann.**

---

Die Vermuthung lag nahe, dass, wie Kalk, Strontian und Baryt, auch andere Oxyde vielleicht in derselben einfachen Weise in Krystallen darstellbar seien.<sup>1)</sup> Unter den nach dieser Methode gewonnenen und sorgfältig mikroskopisch

---

1) Schüler hat bereits früher gefunden (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII. p. 43), dass man das Cadmiumoxyd durch Zersetzung seines salpetersauren Salzes in mikroskopischen Octaëdern erhält.

untersuchten Oxyden<sup>1)</sup> konnte ich indessen nur für das Zinkoxyd,  $\text{Zn O}$ , eine Krystallisation in schönen hemimorphen Pyramiden des hexagonalen Systemes nachweisen.

Man erhitzt das salpetersaure Zinkoxyd in einem gewöhnlichen Porzellantiegel ohne jede Vorsichtsmaßregel bis zum Glühen. Den Tiegel kann man mit dem Salze bis fast an den Rand füllen, da die geschmolzene Masse, wenn nicht gar zu stark erwärmt wird, ohne zu schäumen ruhig Blasen wirft. In dieser Weise lassen sich in einem der grössten Meissener Tiegel (von 6,5 cm Höhe und 8 cm Oeffnung) etwa 250 gr Salz, entsprechend etwa 100 gr  $\text{Zn O}$ , verarbeiten. Die Krystalle fallen unter allen Umständen, man mag kleinere oder grössere Salzmen gen verarbeiten, die Zersetzung langsamer oder schneller durchführen, sehr gut ausgebildet und gleichsam scharfgeschnitten aus, auch lassen sich durch Anwendung grösserer Salzmen gen entsprechend grössere Krystalle darstellen.

Die sich stets in hexagonalen glänzenden Pyramiden abscheidenden weissen oder schwach gelblichen Krystalle bilden eine Reihe von anscheinend sechs Pyramiden, während der Hemimorphismus in der Richtung der Hauptaxe vorhanden ist.

Da die Krystalle nur an wenigen Stellen und selbst dort nur in geringem Masse durchscheinend sind, sowie wegen ihrer Kleinheit musste die Untersuchung auf die Ermittlung von Polkantenwinkeln in runden Zahlen beschränkt bleiben. Auf diese Weise liessen sich drei den Polkantenwinkeln  $25^\circ$ ,  $35^\circ$  und  $45^\circ$  entsprechende Pyramiden der Reihe charakterisiren, während die anderen drei — von denen eine noch flacher als die dem Polkanten-

---

1) Die Untersuchung erstreckte sich abgesehen vom  $\text{Zn O}$  noch auf die salpetersauren Salze von  $\text{Mg O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni O}$ ,  $\text{Co O}$  und  $\text{U}_2\text{O}_3$ , da dieselben beim Glühen die vorstehend bezeichneten unschmelzbaren Oxyde von constanter Zusammensetzung hinterlassen; dagegen blieben die diesen Anforderungen nicht entsprechenden Salze von vornherein ausgeschlossen.

winkel  $45^\circ$  entsprechende Pyramide, die zwei übrigen aber noch spitzer als die dem Polkantenwinkel  $25^\circ$  entsprechende Pyramide erschienen — nur durch das Augenmass von einander zu unterscheiden waren.

Um die einzelnen Pyramiden vollkommen übersehen zu können, muss man die durch die Darstellung erhaltene Masse, welche die Krystalle in regelloser Anhäufung enthält, auf dem Objectträger vorsichtig zerdrücken, wodurch die Exemplare sich vielfach ganz unverletzt aus der Masse lösen. Die hexagonale Form gibt sich alsdann am deutlichsten durch eine derartige Stellung der Pyramiden zu erkennen (vgl. Fig. 1), dass deren Hauptaxe der optischen Axe des Mikroskopes annähernd parallel ist.

Fig. 1.



Vergr. 1 : 220.

Jedenfalls ist dieses deutliche Hervortreten der Basis- und Polkanten darin begründet, dass die in Fig. 2 abgebildeten, den Hemimorphismus in besonders einfacher Weise veranschaulichenden Krystalle mit einer derjenigen Flächen, welche der stumpferen der beiden Pyramiden angehören (oder einer entsprechenden Fläche einer noch stumpferen Pyramide), auf dem Objectträger ruhen.

Fig. 2.



Vergr. 1 : 175.

Pyramiden mit verschiedenem Axenverhältniss von der Basis aus in derselben Richtung wurden niemals angetroffen, dagegen oft noch, wenn auch bei verschiedenen Präparaten in sehr wechselnder Menge, solche der Fig. 3 entsprechende eigenthümliche symmetrische Durchwachsungs-Zwillinge von nur auf der einen

Fig. 3.



Vergr. 1 : 72.

Seite der Basis ausgebildeten Pyramiden und mit einem für beide Pyramiden gleichzeitig wechselnden Axenverhältnisse, sowie mit dem Basispaare paralleler Zwillingsenebene.

Aus dem Zerdrücken der Tiegelmasse geht übrigens noch hervor, dass die Krystalle weder hart noch spröde sind, und ebenso, durch Beobachtung der entstandenen Krystalltrümmer, dass die Spaltbarkeit, wenn sie überhaupt nachweisbar, nur höchst unvollkommen sein kann,

denn es zeigen sich hierbei weder Spaltungsformen noch auch Linien oder Sprünge, die an solche erinnern könnten, sondern nur uneben verlaufende Bruchflächen.

Das aus dem salpetersauren Salze dargestellte krystallisirte Zinkoxyd unterscheidet sich von dem amorphen auch dadurch, dass es von seinen Lösungsmitteln schwieriger als letzteres aufgenommen wird.

Die Feststellung des specifischen Gewichtes geschah genau so, wie dies für Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande angegeben worden. Das angewandte Zinkoxyd enthielt 99,504 Gewichtstheile Oxyd statt 100, eine Zahl, welche jedenfalls noch näher an 100 ausgefallen wäre, wenn nicht durch die bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes in Strömen entweichenden Gase kleine Mengen des Oxydes mit fortgerissen worden wären. Aus fünf mit diesem reinen Materiale ausgeführten, gut untereinander stimmenden Versuchen wurde als arithmetisches Mittel für das specifische Gewicht des krystallisirten ZnO die Zahl 5,782 (bei 15° C.) abgeleitet, mit deren Benutzung das specifische Volumen sich zu 14,009 berechnet.

Düsseldorf, 28. Febr. 1878.

---

**X. Ueber ein neues signalisirendes und selbst-registrirendes Gefäßsbarometer; von  
Friedrich C. G. Müller.**

---

Das Instrument, dessen kurze Beschreibung und Erklärung Aufgabe der folgenden Abhandlung ist, wurde bereits im Sommer 1874 von mir erfunden und im darauf folgenden Winter durch Hrn. Wanke hierselbst hergestellt. Mitte März 1875 wurde es in Thätigkeit gesetzt, welche nur behufs einiger Verbesserungen im Winter 1875 — 76 eine

längere Unterbrechung fand. In dem Cataloge der internationalen Ausstellung wissenschaftlicher Apparate zu London ist unter Nr. 4194 beschrieben.

### I. Das Gefäßbarometer.

Im Gegensatze zu den bisherigen Gefäßbarometern findet bei diesem Instrumente die Ablesung am unteren Niveau statt, bei fester Stellung des oberen.

Taf. I. Fig. 6 gibt eine schematische Darstellung. *AA* ist die 10 mm weite Barometerröhre. Dieselbe sitzt mittelst der Stopfbüchse *H* in der in- und auswendig genau cylindrisch geschliffenen Stahlröhre *BBBB*. Das unterste Ende des Glasrohres ist ausserdem in einen kurzen Stahlcylinder gekittet, welcher mit Wildleder überzogen einen luftdichten Verschluss zwischen beiden Röhren herstellt. Derselbe enthält eine axiale Durchbohrung von hyperbolischem Profil. Dicht unter der Endigung des Barometerrohres enthält die Stahlröhre *BBBB* zwei gegenüberliegende Durchbohrungen *JJ*. Unterhalb derselben befindet sich in *BB* ein Kolben *E*, welcher nach oben in einen schlanken belederten Stahlconus ausläuft. Dieser Conus drückt sich beim in die Höhe schieben des Kolbens *E* in die Durchbohrung des Endstückes am Barometerrohre und bewirkt so einen Verschluss des letzteren.

Zwei starke Lager *G* und *G* befestigen die Stahlröhre *BBBB* auf der Mahagoni-Grundplatte des Instrumentes.

Mittelst zweier Stopfbüchsen schiebt sich auf *BB* das Barometergefäß *CCDD*. Dasselbe ist mit Ausnahme der gläsernen Seitenwandung des oberen breiten Theiles aus Eisen vertieft. Seine Länge beträgt bei Stationsinstrumenten etwa 12 cm, so dass das Quecksilber in ihm etwa 10 cm hoch steht. Der Deckel gestattet der Luft durch eine verschraubbare Oeffnung den Zutritt. Unten befindet sich ein Stahlhahn, um nöthigenfalls das Quecksilber ablassen zu können. — Das Gefäß kann durch einen feinen Trieb sicher gehoben und gesenkt werden.

Zur Fixirung des oberen Niveaus enthält die Torricelli'sche Leere einen feinen Platindraht, welcher bis auf die unterste Spitze zur Erzielung der gehörigen Steifigkeit mit Glas umschmolzen ist. Der Contact der Kuppe mit der Platinspitze wird auf galvanoskopischem Wege zur Anschauung gebracht. Der Abstand der Platinspitze von den Löchern *JJ* muss natürlich etwas grösser sein als die Maximalhöhe des Barometerstandes.

Es bedarf keiner Erörterung, dass bei jedem Contacte an der Platinspitze der Stand des Gefässes den Barometerstand bestimmt. Im Gefässe findet ja keine Niveauveränderung statt, weil das Rohr *BBBB* nicht bloss in das Gefäss eintaucht, sondern hindurch geht.

Zum Behufe der Ablesung sitzt an dem Gefässe ein Lineal mit entsprechender Theilung; ein Nonius ist am oberen Ende des Rohres *BB* befestigt. Die Justirung des Nonius, sowie die Temperaturcorrection bietet nichts Besonderes.

Beim Transport wird das Vacuum durch Neigen gefüllt und das Rohr durch den in die Höhe geschobenen Kolben *E* nicht allzu fest verschlossen.

Der wesentliche Vorzug eines nach den mitgetheilten Principien construirten Gefässbarometers liegt darin, dass die in wenigen Secunden auch von einem ungeübten Beobachter auszuführende Einstellung kein Visiren erfordert und doch ohne angebbaren Fehler ist. Man hat nur mit Hilfe des Triebes die obere Kuppe bis dicht unter die Platinspitze zu bringen und darauf unter leisem Klopfen langsam zu heben, bis das Galvanoskop ausschlägt. — Ein anderer Vortheil unseres Instrumentes ist der, dass das Rohr nicht ausgekocht zu werden braucht, weil das Volumen der Toricelli'schen Leere beim Ablesen stets das nämliche ist. Etwa in derselben befindliche Luft beeinflusst den Gang des Barometers nur in Folge von Temperaturveränderungen. Hat man die dadurch veranlasste Depression durch Vergleichung mit einem Normalbarometer ermittelt, so lässt sich die gesammte Temperatur-



correction in jedem Falle leicht ausführen. Ja, man kann durch Einlassen der erforderlichen Luftmenge (besser trockenes Wasserstoffgas) in die Leere die Temperatureinflüsse bis auf einen verschwindenden Fehler beseitigen, wovon noch unten die Rede sein wird. Uebrigens kann, unter hier nicht mitzutheilenden Cautelen, das Auskochen eben so gut besorgt werden wie bei andern Barometern.

## II. Die automatische Einstellung nebst Registrirapparat.

Das beschriebene Barometer erfährt zum Zweck der Selbsteinstellung nur die kleine Abänderung, dass statt eines Platindrahtes in die Toricellische Leere deren zwei eingeschmolzen sind. Die eine Spitze  $S_1$  ist um ein Geringses (nicht über  $\frac{1}{30}$  mm) länger als die andere  $S_2$ .  $S_1$  steht nun mit dem Ruhestromrelais  $R_1$  in Verbindung,  $S_2$  mit dem direct schliessenden  $R_2$ . Das Quecksilber im Gefäss steht in Verbindung mit dem zweiten Pole der Relaisketten. Durch das Relais  $R_1$  wird ein electrisches Maschinchen  $M_1$  in Bewegung gebracht, durch  $R_2$  ein gleiches Maschinchen  $M_2$ .  $M_1$  bewegt mittelst eines Schraubenmechanismus das Barometergefäss in die Höhe,  $M_2$  nach abwärts. Es bedarf keiner weiteren Erläuterung, wie sich durch diese Disposition das Barometer automatisch einstellt, und wie durch die Thätigkeit der geräuschvollen Maschinchen jede Veränderung des Barometerstandes hörbar gemacht wird.<sup>1</sup>

Die für den Apparat eigens construirten Maschinchen sind Schaltwerke, deren Haupttheil aus der selbstunterbrechenden Vorrichtung der electrischen Schellen besteht. An Stelle des Klöppels befindet sich die leichte Schaltklinke, welche durch eine feine Feder gegen einen justirbaren Anschlag zurückgeführt wird. Beim Vibriren stösst diese Klinke in die feinen Sägezähne eines leichten Stahlrädchens und bewirkt dadurch eine ziemlich schnelle Rotation desselben. Zu beachten ist, dass die Schaltklinke bei der Ruhestellung nicht in die Zähne fasst und dass keine Sperrklinke vorhanden ist, weshalb dem Rade als-

dann eine Rückwärtsdrehung unbenommen ist. Auf derselben Axe befindet sich nämlich ein zweites Stahlrädchen mit entgegengesetzter Zahnstellung, das durch einen zweiten, dem ersten gleichen, Mechanismus gedreht wird. Diese gemeinsame Axe der beiden Maschinchen treibt mittelst einer Schraube ohne Ende eine feine Schraubenspindel, deren bewegliche Mutter durch ein Universalgelenk mit dem Barometergefäss in Verbindung steht. Die Uebersetzung ist so gross, dass die Stahlrädchen nicht weniger als 80 Umdrehungen machen müssen, wenn der Barometerstand sich um 1 mm verändert. — Drei Daniell'sche Elemente, resp. eine gleichwerthige andere Batterie, sind zum Treiben der Maschinen erforderlich.

Die beschriebene Selbsteinstellung zeigte sich in mehrjähriger Thätigkeit als unbedingt zuverlässig, vorausgesetzt, dass die Batterie in gehörigem Stande war. Die Fehlergrenze liegt innerhalb der Spitzendifferenz, bei meinem Instrumente 0,05 mm. Es steht aber nichts im Wege, die Differenz noch bedeutend kleiner zu machen, wobei der Apparat verhältnissmässig unruhiger wird. Ja, man kann, und dies ist eine höchst interessante Anordnung, beide Relais mit ein und derselben Spitze verbinden. Dann tritt absolute Empfindlichkeit ein, indem die Spitze gewissermassen in und ausser dem Quecksilber sein muss. Die Maschinchen sprechen dabei unausgesetzt abwechselnd an. Meiner Erfahrung nach ist 0,05 mm die zweckdienlichste Spitzendifferenz. Schon bei diesem Verhältniss lärmt der Apparat bei unruhigem Wetter fast ohne Unterbrechung. Bei Standwetter spricht er etwa alle 5 Minuten an. Bei ruhigem Steigen oder Fallen erfolgt schon für je 0,01 — 0,005 mm ein Signal. Diese fast unglaubliche Empfindlichkeit erklärt sich daraus, dass sich die Quecksilbersäule nicht verschiebt, sondern nur eine äusserst geringe Aenderung in der Wölbung der Kuppe erfährt.

Die von Kohlrausch<sup>1)</sup> mittelst seines Variations-

---

1) Pogg. Ann. CL. p. 423.

barometers beobachteten Variationen des Luftdrucks hört man mittelst meines Instrumentes bei unruhigem Wetter unausgesetzt. Die Variationen des Luftdrucks, welche das in Rede stehende Instrument ohne Mühe, sogar neben anderen Arbeiten, zu verfolgen gestattet, geben mit ihren Gesetzmässigkeiten eine Wettercharakteristik von grosser Bedeutung.

Die Bewegung des sich automatisch einstellenden Barometergefässes geht mit solcher Kraft vor sich, dass die Herstellung einer exacten und ununterbrochen wirkenden Registrirvorrichtung keine Schwierigkeiten bietet. Das Gestell für die zur Registrirung dienenden Apparatheile bildet ein horizontales, in der Höhe der oberen Endigung des Barometerrohres mit der Grundplatte des Barometers fest verschraubtes Bret. Ein zeitmessender Mechanismus für sich erfordert wie bei allen Registrirapparaten, die Bewegung eines Papierstreifens. Letzterer, aus metallic paper bestehend, ist 3 m lang und durch Zusammenkleben seiner Enden in ein Band ohne Enden verwandelt. Er läuft über eine rechts befindliche Messingwalze, welche durch die links stehende Uhr in 48 Stunden umgedreht wird. Durch eine unten lose darin liegende, mit Blei beschwerte Walze erhält er die erforderliche Spannung. Das Einhängen eines neuen Streifens zu Anfang jeden Monats geschieht in der Weise, dass man zuerst eine einfache Mitnehmerkuppelung ausrückt, welche die Walze mit der conaxial liegenden, vom Uhrwerke getriebenen Welle zu einem Ganzen vereinigt. Darauf schlägt man die messingernen Schreibstifte zurück, nimmt die Walze aus ihren Lagern, hängt einen neuen Streifen über und fügt sie wieder in den Mechanismus. Diese ganze Manipulation beansprucht nicht mehr als 1 Minute Zeit.

Der Schreibmechanismus, welcher, ohne von seiner Einfachheit zu verlieren, eine namhafte Vergrösserung der Bewegung gestattet, ist durchaus zuverlässig. Für seine ungemeine Zuverlässigkeit legen die mir vorliegenden Originalcurven Zeugnis ab, deren feinstes Detail erst mit

der Lupe beobachtet werden kann; ferner habe ich sehr oft die Spitze des Schreibstiftes mit einer 15-fach vergrössernden Lupe beobachtet und gefunden, dass alle die kleinen Oscillationen, welche die Maschinchen hörbar machen, genau übertragen werden.

Die Zeit wird am Rande des Streifens durch einen zweiten, aber festen Stift markirt. Der Halter dieses Stiftes ist ebenfalls ein zwischen Spitzen laufender Hebel, welcher einem justirbaren, an der linken Lagerbacke der Walze befestigten Ansatz eingelenkt ist. An dem Hebel sitzt eine durch Schrauben stellbare Feder, welche auf dem Rande der Walze schleift. Durch kleine Zähne auf dem Rande wird der Stift alle drei Stunden gehoben. Dadurch erhält die gerade Linie Unterbrechungen, und alle die Punkte, wo sie wieder einsetzt, sind drei Stunden von einander entfernt. Die Lücke für 12 Uhr Nachts ist 3 mm lang, für 12 Uhr Mittags 2 mm. Die übrigen sind nur 1 mm lang. Der feste Stift wird selbstverständlich dem Registrirstifte genau gegenübergestellt.

Die Linie am Rande hat ausserdem noch den wichtigen Zweck, dass sie beim nachherigen Ausmessen der Curve eine genaue Marke zur richtigen Anlegung eines durchsichtigen Coordinatenmassstabes gewährt.

Die Temperatureinflüsse werden durch ein geringes, in der Barometerleere befindliches Quantum trockenen Wasserstoffgases compensirt. Dasselbe wird nach Zusammensetzung des ganzen Instrumentes durch ein oben angesetztes seitliches Röhrchen in das noch leere Barometerrohr geleitet. Das Röhrchen wird darauf mit einer Luftpumpe verbunden und das Quecksilber aus dem Gefäss in die Höhe gesaugt, bis das Manometer 27 mm zeigt. Schliesslich wird das Röhrchen zugeschmolzen. — Die richtige Stellung des Nonius und des Schreibstiftes ergibt sich aus einer Ablesung an einem Normalbarometer.

Der scizzirte Barograph, welcher sowohl als Ganzes als in seinen einzelnen Theilen mit allen bisherigen In-

strumenten derart wenig gemeinsam hat, dürfte seinen Zweck vollkommen erfüllen. Er macht einen geübten Beobachter wirklich entbehrlich und beansprucht zur Wartung täglich kaum eine Minute Zeit. Seine unterbrochenen deutlichen Aufzeichnungen ergeben unmittelbar und vergrößert die absolute Grösse und alle Veränderungen des Luftdrucks, die feinsten Variationen nicht ausgenommen, und zwar mindestens ebenso genau, wie eine gute Ablesung an einem guten Instrument. Daneben ist es jederzeit möglich, unmittelbar den Barometerstand am No. nius abzulesen oder am Streifen für irgend einen Zeitpunkt der verflossenen Tage des betreffenden Monats. Die ganze Disposition des Apparates ist derart, dass bei guter Ausführung ein fehlerhafter Gang desselben gar nicht möglich ist. Er verlangt keine weitläufige Justirung, kann versandt werden und braucht nachher nur mittelst seiner verstellbaren Gehänge an zwei Nägeln in der Wand vertical aufgehängt zu werden, um sofort richtig zu functioniren, nachdem die betreffenden Klemmen mit der Batterie verbunden sind. — Neben der exacten Registrirvorrichtung bietet der Apparat die akustische Signalisirung.

Den Kern des vorstehenden Barographen bildet die „doppelt wirkende Sonde“, welche Bezeichnung wir auch beibehalten für eine einzige mit zwei entgegengesetzt wirkenden Relais verbundene Spitze.

Es liegt auf der Hand, dass die doppelwirkende Sonde mit denselben Vortheilen auch zur Registrirung der übrigen meteorologischen Instrumente angewandt werden kann, und dass dabei weit geringere Schwierigkeiten zu überwinden sind, als beim Gefässbarometer.

Zum Schluss sei bemerkt dass die Triebkraft statt durch electriche Maschinchen auch durch ein Uhrwerk geliefert werden kann, welches durch die Relais gesteuert und eingerückt wird, und dass andererseits mit Hülfe eines einzigen Telegraphendrahtes Signalisirung und Registrirung an einem entfernten Orte zu bewerkstelligen ist. Deshalb ist unser Instrument sehr geeignet für eine Solitärstation.

Das Aufziehen der Uhrwerke lässt sich sehr leicht durch eine kleine Windmühle ausführen; der Streifen kann eine beliebige Länge erhalten, so dass er Jahre lang ausreicht. Die einzige Beschränkung liegt in der schliesslichen Erschöpfung der Relaisketten. Falls indessen die Solitärstation nicht weit von bewohnten Orten, z. B. auf der Spitze eines hohen Berges, liegt, können mittelst eines Kabels nicht allein die Relaisströme hinauf gesandt, sondern auch die Registrirung unten bewerkstelligt werden. Die von mir zu besagtem Zweck ausgearbeiteten Entwürfe genauer darzulegen, liegt um so weniger im Interesse des Lesers, als sie sich bei einigem Nachdenken nach dem Obigen von selbst ergeben.

Osnabrück, im Januar 1878.

---

**XI. Ueber einen Vorlesungsversuch zur  
Demonstration des Unterschiedes des hydro-  
statischen und hydraulischen Druckes; von  
J. G. Wallentin.**

---

Der hydraulische Druck, d. i. der Druck einer in Bewegung befindlichen Flüssigkeit unterscheidet sich der Grösse nach von dem Drucke einer in Ruhe befindlichen Flüssigkeit, dem sogenannten hydrostatischen, und zwar ist derselbe kleiner als der hydrostatische Druck für alle Querschnitte des Ausflussgefässes, welche kleiner als der Querschnitt der Oberfläche sind, hingegen grösser für alle Querschnitte, die grösser als der Querschnitt der Oberfläche sind.

Diese Fälle, von denen der eine als der Fall des negativen Druckes oder des Bernouilli'schen Theorems bekannt ist, pflegt man gewöhnlich in der Art ex-

perimentell nachzuweisen, dass man die Druckverhältnisse in verschiedenen Querschnitten, somit auch an verschiedenen Theilen der Wandung, auf manometrischem Wege anschaulich macht.

Wie man mit Hülfe einiger einfacherer, beinahe in jedem physikalischen Cabinet befindlicher Vorrichtungen diese Unterschiede deutlich machen kann, soll in den nachfolgenden Zeilen gezeigt und gleichzeitig die Theorie des nachstehenden Versuches dargelegt werden.

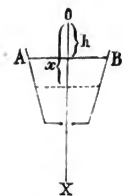
Zum Nachweise des hydrostatischen Paradoxons bedient man sich unter anderm des Haldat'schen Apparates, dessen Hauptbestandtheile eine Wage und eine Reihe von verschieden gestalteten Gefässen bilden. Als Grundtypen dieser Gefässe werden gewöhnlich folgende drei zur Anwendung gebracht: 1) regelrechtes abgestumpftes Kegelgefäss (Grundfläche grösser als obere Bedeckungsfläche); 2) umgekehrtes, abgestumpftes Kegelgefäss (Grundfläche kleiner als die obere Bedeckungsfläche); 3) cylindrisches Gefäss. Eben diese drei Gefässe kommen bei unseren Versuchen in Gebrauch.

Wird vom Mechaniker zu diesen drei Gefässen ein anschraubbarer, wasserdicht anschliessender Deckel mit einer im Verhältnisse zu den horizontalen Schnitten des Gefässes kleinen Oeffnung verfertigt, ausserdem ein für alle drei Fälle brauchbares Stativ construirt, so ist der Hauptsache nach der Apparat zur Demonstration des Unterschiedes des hydrostatischen und hydraulischen Druckes geliefert.

Wird nämlich an dem einen Arme einer hydrostatischen Wage der zum Nachweise des archimedischen Principes dienliche Messingcylinder befestigt und, nachdem derselbe in eines von den oben erwähnten drei mit Wasser gefüllten und vor der Hand verschlossenen Gefässe getaucht ist, die Wage äquilibrirt, so bemerkt man für den Fall des Ausflusses des Wassers aus den Gefässen (wir nehmen constantes Niveau an, was besonders mit Hülfe einer Wasserleitung unschwer erreichbar ist), dass das Gleichgewicht in dem einen oder anderen Sinne oder gar

nicht gestört wird, je nachdem man ein abgestumpftes Kegelgefäß oder ein verkehrt abgestumpftes Kegelgefäß oder ein cylindrisches Gefäß zur Anwendung bringt.

Die Ursache dieser Erscheinung ergibt sich aus den nachfolgenden theoretischen Details: Es sei in nebengezeichnetem Ausflussgefäß das constant bleibende Niveau  $AB = O$ , sei  $\omega$  der Flächeninhalt eines in der Entfernung  $x$  vom Ursprung des Coordinatensystems, der in der Distanz  $h$  von der Oberfläche angenommen werden mag, ferner  $\Omega$  der Inhalt der Ausflussöffnung; sei zugleich mit  $U$  die Ausflussgeschwindigkeit, mit  $\varrho$ ,  $g$  und  $P$  Dichte der Flüssigkeit, Acceleration der Schwere und der constante Druck auf die Oberfläche (gewöhnlich der Atmosphärendruck) bezeichnet, so gilt, wie man weiss, für den Druck auf die Flächeneinheit von  $\omega$  die allgemeine Formel (man sehe Duhamel's oder Poisson's Mechanik)



$$p = P + \varrho g (x - h) - \varrho \Omega \frac{\partial U}{\partial t} \int_h^x \frac{dx}{\omega} - \frac{\varrho \Omega^2 U^2}{2} \left( \frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\Omega^2} \right),$$

bei deren Ableitung die Voraussetzung des Parallelismus der Schichten gemacht wurde, was zwar nicht streng in unserem Versuche erfüllt ist, da wohl auch in der Nähe der Ausflussöffnung horizontale Geschwindigkeiten vorkommen können. Für den stationären Zustand erhält man:

$$p = P + \varrho g (x - h) - \frac{\varrho \Omega^2 U^2}{2} \left( \frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\Omega^2} \right).$$

Denken wir uns nun den oben erwähnten Messingcylinder in das Ausflussgefäß eingetaucht, und werde mit  $b$  die Basis, mit  $l$  die Länge desselben bezeichnet, so ist, wenn die obere Fläche desselben in der Entfernung  $x$  vom Coordinatenanfangspunkt sich befindet, der Druck auf diese Fläche, der nach abwärts gerichtet ist:

$$H = P \cdot b + \varrho g b (x - h) - \frac{\varrho b \Omega^2 U^2}{2} \left( \frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\Omega^2} \right);$$



analog ergibt sich der auf die Gegenfläche nach aufwärts gerichtete Druck:

$$\Pi' = P \cdot b + \rho g b (x + l - h) - \frac{\rho b \Omega^2 U^2}{2} \left( \frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{\Omega^2} \right),$$

wobei  $\omega_1$  die Querschnittsfläche des Gefässes an der Stelle bedeutet, wo der Messingcylinder endigt. Der Seitendruck auf den Messingcylinder ist Null, indem die symmetrischen Druckkräfte sich aufheben. Der resultirende, nach abwärts gerichtete Druck ist demnach, wenn gleichzeitig das Gewicht  $Q$  des Messingcylinders in die Rechnung eingeführt wird:

$$R = Q + \Pi - \Pi' = Q - \rho g b l + \frac{\rho b \Omega^2 U^2}{2} \left( \frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{\omega^2} \right).$$

Die Grösse  $-\rho g b l$  ist unter dem Namen Auftrieb bekannt; sie kommt allein zum Gewichte des Cylinders hinzu, wenn entweder  $U = 0$  ist, d. h. die Flüssigkeit nicht ausfliesst, oder  $\omega = \omega_1$  ist, d. h. unser Gefäss wenigstens an den Endflächen des Messingcylinders gleiche Querschnitte besitzt, wie z. B. bei einem cylindrischen Ausflussgefäss erfüllt ist.

Nachdem wir, wie erwähnt, den Auftrieb aequilibrirten, ist die das Hebelgleichgewicht der Wage störende Ursache allein dem dritten Gliede zuzuschreiben, das nunmehr betrachtet werden soll; es sei mit  $S$  bezeichnet, so ist:

$$S = \frac{\rho b \Omega^2 U^2}{2} \left( \frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{\omega^2} \right)$$

entweder positiv oder negativ oder Null, je nachdem  $\frac{1}{\omega_1} \cong \frac{1}{\omega}$  oder je nachdem  $\omega \cong \omega_1$  ist. Auf das Experiment angewendet heisst dies: der Messingcylinder erfährt unter den oben erwähnten Verhältnissen eine Bewegung abwärts oder aufwärts oder gar keine Bewegung, je nachdem der Ausfluss der Flüssigkeit z. B. aus einem verkehrt abgestutzten oder regelrechten abgestutzten Kegelgefäss oder einem Cylindergefäss erfolgt.

Die Grösse  $S$  ist, wie sich aus einem gerechneten Beispiele ergibt, zwar keine bedeutende, doch lässt sie sich an einer empfindlichen Wage sehr wohl bemerkbar machen. Nehmen wir z. B. für obige Grössen folgende Werthe an:

$b=10\text{ qcm}$ ,  $\Omega=0,35\text{ qcm}$ ,  $h=30\text{ cm}$ ,  $\omega=78\text{ qcm}$ ,  $\omega_1=63\text{ qcm}$ ,  
so ergibt sich unter der Voraussetzung der Toricelli'schen Ausflussformel:

$$U = \sqrt{2gH},$$

wenn  $H$  die constant angenommene Höhe des Wassers im Ausflussgefässe ist, ein Ausschlag, welcher ungefähr 3 mg entspricht. Ist der Zeiger der Wage ziemlich lang, so lässt sich ganz gut der nach der einen oder anderen Seite gerichtete Ausschlag bemerken. Die Unterschiede, die zwischen hydraulischem und hydrostatischem Drucke bestehen, können in der Weise wenigstens qualitativ anschaulich gemacht werden; die quantitative Bestimmung ist nur mittelst vollkommener Präcisionswagen ausführbar. Uebrigens müsste in diesem letzteren Falle auch die Theorie einigermassen modificirt werden, da nicht alle oben erwähnten Voraussetzungen übereintreffen. Die Bedingungen, unter welchen  $S$  ein Maximum wird, also die erklärten Erscheinungen am grellsten hervortreten, ergeben sich unschwer aus obiger Formel.

Im allgemeinen zeigt sich aber schon aus dem erwähnten numerischen Beispiele, dass der Ausfluss von Flüssigkeiten aus Gefässen, wo die  $\omega$  wenig voneinander verschieden sind, keinen bedeutenden Einfluss auf die Gewichtsänderung eines Körpers in diesen ausfliessenden Flüssigkeiten übt, was z. B. bei den Versuchen über Lösungsgeschwindigkeit der Salze, mit denen sich Verfasser dieses Aufsatzes seit einiger Zeit beschäftigt, vom Belange ist.

Brünn, 18. September 1877.

## XII. *Ueber das Kathetometer von Breithaupt und Sohn; von E. Gerland.*

Das Kathetometer hat mit einer Anzahl von astronomischen Instrumenten das gemeinsam, dass es, von vornherein für einen sehr eng begrenzten Zweck bestimmt, tiefer eingreifenden constructiven Aenderungen so gut wie gar nicht unterworfen worden ist. Doch hat man es deshalb nicht unterlassen, eine Menge von Verbesserungen an ihm anzubringen, welche, wenn sie auch vielfach nicht sehr in die Augen fallen, doch geeignet sind, seine Leistungsfähigkeit sehr zu erhöhen. Namentlich in zwei Richtungen hat man es auszubilden gesucht: Die französischen Mechaniker behielten die Form des Apparates, die ihm seine Erfinder Dulong und Petit<sup>1)</sup> gegeben hatten, der Hauptsache nach bei. Sie brachten die Scala und das Fernrohr möglichst nahe der Umdrehungsaxe an, durften aber bei der Leichtigkeit, die sie dem Instrumente trotz der grösseren Länge der angewandten Scala zu bewahren suchten, die Möglichkeit, das Fernrohr um eine horizontale Axe zu neigen, nicht aufgeben. In Deutschland dagegen legte man wohl seit Staudinger's Vorgang mit vollem Rechte mehr Gewicht auf die Erreichung grösserer Stabilität. Das Prisma, welches die Theilung trägt und an welchem sich der Schlitten des Fernrohrs verschiebt, wurde in einem gewissen Abstände von der Axe des ganzen Instrumentes angebracht, musste dann aber durch ein auf der entgegengesetzten Seite derselben angebrachtes Gegengewicht äquilibrirt werden, welches nun zugleich als bequeme Handhabe bei der Drehung des Instrumentes diene. Von der Neigung des Fernrohres glaubte man dabei absehen zu dürfen.

Dem Breithaupt'schen Kathetometer ist die Staudinger'sche Construction zu Grunde gelegt, nur ist für

1) Ann. de chim. et de phys. VII. p. 133. 1817.

noch grössere Stabilität Sorge getragen. Das Prisma besteht aus Gusseisen mit eingelegter Silberscala und ist mittelst einer besonderen, von Breithaupt wohl zuerst eingeführten Vorrichtung der Umdrehungsaxe des ganzen Instrumentes parallel zu stellen, beziehungsweise auf diese Parallelität zu prüfen. Zu diesem Zwecke ist zunächst die auf der Stahlaxe drehbare Messingbuxe mit einer empfindlichen Libelle versehen (1 Theilstrich =  $10^{\text{sec.}}$ ), mittelst welcher in bekannter Weise durch Verstellen einer Schraube des Dreifusses und der Stellschrauben der Libelle die genau verticale Stellung der Axe erzielt werden kann. An der Buxe ist das Prisma oben um eine horizontale Axe drehbar befestigt, während es unten durch zwei Schrauben, deren Muttern von der Buxe getragen werden, in zwei auf einander senkrechten Ebenen ein wenig zu verstellen ist. Zur Verticalstellung dient eine dem Instrument beigegebene Anlegelibelle, eine Libelle, welche auf dem kürzeren Schenkel eines mit breiter Anschlagfläche versehenen rechten Winkels aus Messing zwischen zwei Spitzen angebracht ist. Nachdem die Lage derselben gegen die Spitzen mittelst zweier an ihr angebrachter Correctionsschraubchen durch Umsetzen zwischen ihren Spitzen justirt worden ist, wird die Anlegelibelle erst mit dem längeren freien Schenkel des Winkels nach unten, dann nach oben an die Fläche des Prismas angelegt und durch die Stellschrauben des Dreifusses und die Correctionsschraube des Lagers der die Libelle tragenden Spitze die Libellenaxe zu der Ebene des freien Schenkels senkrecht gestellt. Alsdann kann das Prisma nach Verticalstellung der Umdrehungsaxe mittelst der so justirten Anlegelibelle leicht ihr parallel gestellt werden.<sup>1)</sup> Bei den neuesten Instrumenten ist das feste Anliegen der Kante des freien Schenkels des Winkels an die Kante des Prismas durch coulissenartige Schienen gesichert, welche sich in geschlitzten Schraubenlöchern bequem vor- und rück-

---

1) Vgl. Fr. Breithaupt, *Carl's Repertorium* XI. p. 175.

wärts bewegen und, wenn sie am weitesten nach vorn gerückt sind, etwa 1 mm über die Anschlagfläche herausragen.

Eine Vorrichtung, das Fernrohr zu neigen, war bei der früheren Construction des Breithaupt'schen Kathetometers nicht angebracht, nur die nöthige Correction zur Horizontalstellung des Fernrohrträgers war vorgesehen. Das Fehlen derselben scheint aber je länger je mehr als Mangel betrachtet zu werden. Wenigstens bildet Hr. Wüllner in der 2. und 3. Auflage seiner Experimentalphysik zwei in seinem Besitz befindliche Kathetometer ab, das eine von Staudinger, das andere von Schubart in Gent verfertigt, bei denen eine solche Vorrichtung vorhanden ist. Auf Anregung des genannten Herrn ist nun auch dem Breithaupt'schen Instrumente dieselbe zugefügt und möchte die bei ihm angewandte Construction geeignet sein, den Beobachtungen die grösste Sicherheit zu verleihen. Das Fernrohr liegt bei dem Breithaupt'schen Kathetometer mit zwei Cylindern, auf welche eine umlegbare Libelle gesetzt ist, in einem gabelförmigen Träger. Dieser hat unter seiner Mitte einen kleinen Cylinderabschnitt, welcher auf einem am Prismaschieber angebrachten Winkel so aufgeschraubt ist, dass eine Neigung des Fernrohrträgers mittelst einer Mikrometerschraube möglich ist. Der Mikrometerschraube wirkt, anstatt eines federnden Metallstreifens, wie bei dem Staudinger'schen und Schubart'schen Instrumente, eine Spiralfeder entgegen, deren Wirkung aber nach Einstellung des Fernrohres durch eine Druckschraube aufgehoben, beziehungsweise ersetzt wird. Hierdurch ist der Vortheil erzielt, dass man bei längere Zeit dauernden Beobachtungen von einer ihre Spannung verändernden Feder unabhängig ist. Der Kopf der Mikrometerschraube ist wie ein Schlüssel abzunehmen, und dadurch wird das Fernrohr, wenn es einmal eingestellt ist, vor allen Verstellungen gesichert. Auf diese Weise würden mit Vermeidung ihrer Nachtheile die Vortheile der französischen mit denen der deutschen Construction vereinigt sein.

Auf die Vorrichtung zur Arretirung des ganzen Instrumentes war bisher als weniger wichtig von den Hrn. Breithaupt und Sohn weniger Gewicht gelegt. Bei der allerneuesten Construction wird dieselbe in der nämlichen Weise bewirkt, wie es bei Universalinstrumenten bereits seit längerer Zeit üblich ist. Bei dem Kathetometer, bei welchem diese Art der Arretirung zuerst angebracht ist, wurden durch das Anziehen der sie bewirkenden Schraube die Libelle um noch nicht 0,2 Theilstrich seitwärts verschoben, während die Empfindlichkeit derselben so gross war, dass eine Verschiebung um 1 Theilstrich das Rohr derselben um einen Winkel von  $12^{\text{sec}}$  neigte.

Durch Untersuchung eines der mit der grössten Sorgfalt gearbeiteten Breithaupt'schen Kathetometer dürfte es nun wohl möglich sein, ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob die Vorrichtung zur Neigung des Fernrohrs als eine nothwendige zu bezeichnen sei oder nicht. Zugleich wird eine solche Untersuchung ein selbständiges Interesse gewähren für die Beurtheilung der neuesten Präcisionsmechanik in Deutschland.

Die Libelle des Fernrohrs wird beim Verschieben des Prismenschlittens ihren Stand dann nicht ändern, wenn das Prisma sehr vollkommen ebene Flächen hat. In wie weit diese Bedingung erfüllt ist, wird man leicht finden, wenn man an dem sorgfältig lothrecht gestellten Prisma den Schlitten verschiebt und den Stand der Libelle in verschiedenen Höhen abliest. Bei dem Instrument, an dem diese Untersuchung vorgenommen wurde, entsprach der Verschiebung der Libellenblasse um 1 Theilstrich eine Neigung von  $7,5^{\text{sec}}$ , welchem Winkel in einem Abstände von etwa 3 m ein Höhenunterschied von 0,1 mm entspricht. Bei einer Reihe von Beobachtungen, bei denen der Schlitten bald von oben nach unten, bald umgekehrt verschoben wurde, während alles Andere ungeändert blieb, wich die Blasse der Libelle um höchstens 2 Theilstriche aus. Dabei war aber, wie zu erwarten, ein Einfluss der verschiedenen Spannungen der Stahlfeder, die der

Mikrometerschraube zur Verschiebung des Schlittens entgegenwirkt, wahrzunehmen, welcher eine Abweichung bis zu einem Betrage von 2,5 Theilstrichen der Libelle bewirken konnte. Ebenso zeigte sich ein auf einen der Knöpfe, welche neuerdings zur bequemen Handhabung des Schlittens an beiden Seiten angebracht sind, ausgeübter Druck von Einfluss. Sogar das gänzliche Auschieben des Oculars bewirkte eine sichtbare, aber nicht mehr ablesbare Verschiebung.

Unter diesen Umständen konnte die Geradlinigkeit des Prismas nur geprüft werden, indem nach vorsichtiger Lösung der Arretirungsschraube des Schlittens dieser allein durch sein eigenes Gewicht sinken gelassen wurde. In Abständen von 5 zu 5 cm wurde er festgeklemt und alsdann jedesmal der Stand der Libelle abgelesen. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Spalte 1 enthält den Scalenpunkt, Spalte 2 die zugehörigen Stände der Blase. Die Spalten 3—5 enthalten sodann die Resultate von 10 in der Weise angestellten Beobachtungsreihen, dass der Schlitten von verschiedenen Scalenpunkten aus um verschieden grosse Entfernungen verschoben, zur genaueren Einstellung auch die Mikrometerschraube benutzt wurde. In Spalte 3 finden sich die Mittel der abgelesenen Stände der Libellenblase für die entsprechenden Scalenpunkte der Spalte 1, in Spalte 4 die Anzahl der zum Mittel in Spalte 3 benutzten Beobachtungen, in Spalte 5 endlich der mittlere Fehler des Mittels.

Die Zahlen der Spalte 2 ergeben eine grösste Abweichung unter einander von 0,8 oder bei Weglassung der untersten Beobachtung von 0,7 Theilstrichen der Libelle, was also im Abstände von 3 m einem Höhenunterschiede von 0,08 bis 0,07 mm entsprechen würde. Dieses wäre demnach der grösste Fehler, welcher bei dem untersuchten Instrumente durch die Abweichung der Seiten des Prismas von ebenen Flächen entstehen kann. Durch Beobachtungen der Libelle kann er leicht corrigirt werden.

1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
Abgelesene Scalenpunkte.	1. Beob- achtungsreihe.	Mittel aus 11 Beob- achtungen.	Anzahl der Ablesungen.	Mittlerer Fehler.	Abgelesene Scalenpunkte.	1. Beob- achtungsreihe.	Mittel aus 11 Beob- achtungen.	Anzahl der Ablesungen.	Mittlerer Fehler.
0	4,5	4,43	6	0,12	55	5,0	5,04	5	0,24
5	4,6	4,32	5	0,10	60	4,8	4,92	6	0,20
10	4,6	3,85	4	0,29	65	4,8	4,82	5	0,09
15	4,8	3,98	5	0,24	70	5,0	5,08	4	0,25
20	4,6	3,98	5	0,18	75	4,7	4,88	5	0,07
25	4,8	4,20	6	0,13	80	4,6	4,92	5	0,16
30	5,0	4,30	5	0,20	85	5,0	5,07	6	0,05
35	5,0	4,40	4	0,20	90	5,0	5,04	5	0,15
40	5,0	4,64	5	0,15	95	4,9	4,77	4	0,06
45	5,2	4,87	6	0,11	100	4,6	4,75	6	0,06
50	5,3	4,90	4	0,21					

Spalte 3 und 5 geben einen Ueberblick über die Genauigkeit solcher Beobachtungen, welche unter Wahrnehmung der gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln angestellt werden und bei denen der Schlitten bald gehoben, bald gesenkt wird. Der grösste mittlere Fehler des Resultates beträgt bei 4 Beobachtungen desselben Höhenpunktes in etwa 3 m Entfernung  $0,29 \times 0,1$ , also etwa 0,03 mm, welchem als mittlere Abweichung der Einzelbeobachtung eine Abweichung von 0,06 mm entspräche. Aber auch diese Fehler könnten durch jedesmaliges Ablesen der Libelle corrigirt werden.

Diese Resultate möchten die Nützlichkeit der Vorrichtung, die das Fernrohr zu neigen erlaubt, unzweifelhaft machen. Ein so sorgfältig ausgeführtes Instrument, wie das untersuchte, bedürfte dieselbe für Beobachtungen, welche nicht den höchsten Grad von Genauigkeit erfordern, indessen nicht. In diesem Falle erlaubt die Breithaupt'sche Construction das Fernrohr gegen den Schlitten ein für allemal festzustellen. Da dieselbe aber auf der anderen Seite durch Ablesen der Libelle eine letzte Correctur gestattet, deren Grösse am einfachsten durch Anwendung



der Neigung erhalten wird, so dürfte es doch in hohem Grade wünschenswerth sein, die die letztere ermöglichende Vorrichtung auch an den sorgfältigst ausgeführten Instrumenten zu besitzen.

Cassel, im Februar 1878.

### XIII. *Ueber ein Aneroidbarometer mit Spiegelablesung; von W. C. Röntgen.*

Schon vor mehreren Jahren theilte ich in einer Abhandlung über das Verhältniss der specifischen Wärmen von Gasen<sup>1)</sup> mit, dass ich die bei jener Untersuchung gewonnenen Erfahrungen über die Vorzüge und die Brauchbarkeit der dort beschriebenen Methode zur Messung von schnell verlaufenden, kleinen Druckänderungen in Gasen zur Construction eines Barometers zu verwerthen beabsichtigte, welches die bei Anwendung eines Quecksilberbarometers der Beobachtung entweichenden Schwankungen des Luftdruckes zu beobachten und zu messen gestattete. Ich veranlasste auch sofort Hrn. Mechaniker Goldschmidt in Zürich ein solches Instrument nach meinen Angaben und Zeichnungen zu verfertigen; allein es vergingen einige Jahre, bis ich das zuletzt von Hrn. Mechaniker Dr. Müller in Stuttgart fertig gemachte Barometer in einer den gestellten Anforderungen entsprechenden Form erhielt. Dasselbe soll in Folgendem kurz beschrieben werden. Siehe dazu Taf. II Fig. 3, 4 und 5.

Mit *A* sind die fünf übereinander gelagerten, fast luftleeren Büchsen aus starkem Neusilberblech bezeichnet, welche denjenigen Theil des Apparates bilden, der die Aenderungen des Druckes der ihn umgebenden Luft sichtbar und der Messung zugänglich machen soll. Die

1) Pogg. Ann. CXLVIII.

Construction dieser Büchsen ist dieselbe wie bei allen Goldschmidt'schen Aneroiden; die unterste ist auf dem Boden eines cylindrischen Messinggehäuses *BB* befestigt und die oberste trägt eine sorgfältig gearbeitete Stahlspitze. Diese Spitze geht durch eine Oeffnung des Deckels des erwähnten Gehäuses und berührt die genau eben geschliffene und fein polirte untere Fläche eines horizontalen Hebels *a*, der um eine horizontale Axe *bb* leicht drehbar ist. Auf die Construction dieser Axe, sowie ihrer Steinlager ist besondere Sorgfalt verwendet; dieselbe ist leicht beweglich, schlottert jedoch nicht im Geringsten. Von den Lagern dieser Axe mag vorläufig angenommen werden, dass sie mit dem Deckel resp. mit dem Boden des Messinggehäuses unverrückbar fest verbunden seien; es wird alsdann eine Hebung oder Senkung der Spitze in Folge einer Abnahme oder Zunahme des Druckes der Luft eine Drehung dieser Axe bewirken. Mit der Axe dreht sich das darauf befestigte Spiegelchen *c*; der Betrag dieser Drehung wird in bekannter Weise mittelst Fernrohr und verticaler Scala gemessen. Ich fand, dass die Stahlspitze bei einer Abnahme des Barometerstandes von 1 mm Quecksilber um 0,023 mm gehoben wird; nehmen wir an, dass die Spitze den horizontalen Hebel in einer Entfernung von 0,5 mm von der geometrischen Drehaxe trifft, und dass das Fernrohr mit Scala in einer Entfernung von 2 m vom Spiegel aufgestellt ist, so ergibt sich für eine Aenderung des Barometerstandes von 1 mm eine Verschiebung der Scala im Fernrohr von 184 mm. Da nun bei mässiger Vergrösserung des Fernrohrs unter den angegebenen Bedingungen noch sehr wohl Bruchtheile eines Millimeters (Scalentheiles) geschätzt werden können, so sind wir im Stande, Schwankungen des Luftdruckes im Betrage von  $\frac{1}{200}$  mm Quecksilber zu beobachten und bis auf diese Grösse genau zu messen.

Diese Schwankungen können überdies verhältnissmässig rasch verlaufen, ohne dass man befürchten muss dieselben mit zufälligen Eigenschwingungen der Büchsen

zu verwechseln; denn solche Eigenschwingungen machen sich infolge ihrer äusserst kleinen Schwingungsdauer nur durch ein Undeutlichwerden des Spiegelbildes bemerkbar und werden sehr rasch gedämpft.

Ich habe oben die Entfernung der Drehaxe von dem Berührungspunkte von Hebel und Spitze beispielsweise zu 0,5 mm angenommen. Diese Entfernung, welche für die Empfindlichkeit des Instrumentes massgebend ist, lässt sich innerhalb weiter Grenzen ändern. Durch Drehen der Schraube *C* wird nämlich der Schlitten *D*, welcher die Drehaxe trägt, auf dem Deckel des Messinggehäuses horizontal verschoben, und somit diese Axe der Spitze genähert oder von derselben entfernt. Um zu jeder Zeit über die Stellung des Schlittens, resp. über die Empfindlichkeit Aufschluss zu erhalten, ist der Schlitten mit einer Theilung versehen, welche sich an einem auf den festen Gleitschienen angebrachten Index vorüber bewegt, und ist der Kopf der Schraube getheilt. Es wird jeder Stellung des Schlittens offenbar eine bestimmte Empfindlichkeit entsprechen, wenn wir dafür Sorge tragen, dass die Spitze gegen den Deckel des Gehäuses keine horizontale Verschiebung erleidet. Diese Bedingung wird erfüllt durch die Feder *EE* Taf. II Fig. 4; dieselbe verbindet den Fuss der Spitze mit zwei Stellen des Gehäuses und gestattet infolge ihrer eigenthümlichen Form sehr leicht Verschiebungen der Spitze in der Verticalen, verhindert dagegen jede horizontale Bewegung derselben.

Durch diese Feder wird das Instrument ausserdem bedeutend transportfähiger, denn das sonst nur unten befestigte Büchsensystem ist sehr schwankend und läuft bei starken Erschütterungen sehr leicht Gefahr beschädigt zu werden.

Eine kurze Ueberlegung zeigt, dass die beschriebenen, allerdings wesentlichsten Theile des Barometers nicht ausreichen zur vollständigen Lösung der anfangs gestellten Aufgabe. Denn nehmen wir wieder beispielsweise den Fall, dass die Spitze den horizontalen Hebel in einer

Entfernung von 0,5 mm von der Drehaxe trifft, so können wir wohl bei dem augenblicklich herrschenden Barometerstande die Variationen beobachten, allein wenn sich nach Verlauf einiger Zeit der Barometerstand stark, z. B. um 20 mm geändert hat, so wird der Hebel nicht mehr horizontal, resp. das Spiegelchen nicht mehr vertical stehen, sondern, da die Spitze um 0,46 mm höher oder tiefer steht als vorhin, um nahezu  $45^\circ$  gegen die Horizontale geneigt sein; eine Beobachtung mit Fernrohr und Scala wäre alsdann nicht mehr möglich. Um diesem Uebelstande abzu-  
helfen, wurde die Drehaxe auch in verticaler Richtung beweglich gemacht; durch Drehen der Schraube *F* wird die auf einem Schlitten *G* befestigte Drehaxe gehoben oder gesenkt, und kann derselben bei jedem Barometerstande eine passende Stellung gegeben werden.

Es lässt sich durch diese verticale Schraube noch ein zweites Ziel erreichen. Es entspricht offenbar jeder Höhe der Spitze über dem Deckel des Gehäuses ein bestimmter Barometerstand; kennen wir somit diese Höhe, so wird zu jeder Zeit mit Hülfe einer einmal entworfenen Calibrirungstabelle der Barometerstand gegeben sein; m. a. W. der Apparat lässt sich auch als Stationsbarometer verwenden. Zur Messung dieser Höhe ist nun die verticale Schraube vorzüglich geeignet; der Schlitten *G* ist mit einem Index versehen, der sich an einer festen, dem Schraubengewinde entsprechenden Theilung vorüberbewegt, und der Schraubenkopf ist in 100 Theile getheilt. Mit diesem Maassstabe lässt sich nun die augenblickliche Stellung des Schlittens bestimmen; soll diese Stellung auch massgebend sein für die gesuchte Höhe der Spitze, so muss man in jedem Falle sich noch überzeugen, dass bei der Messung der Schlitten resp. die Drehaxe sich in immer derselben verticalen Entfernung von der Spitze befindet.

Zu diesem Zwecke dient die Vorrichtung, welche in Taf. II Fig 5 (Durchschnitt und Grundriss) in natürlicher Grösse gezeichnet ist. Auf der Drehaxe ist ein Spiegelchen *d* befestigt, neben demselben und ihm mög-

lichst nahe befindet sich ein zweites  $f$ , dass jedoch mit dem Schlitten unverrückbar fest verbunden ist; die Lage der beiden Spiegelchen ist so gewählt, dass, wenn der Hebel  $a$  genau parallel der Verschiebungsrichtung des horizontalen Schlittens, oder sagen wir der Einfachheit wegen genau horizontal ist, die Spiegelchen in einer Ebene liegen. Ein durch die Lupe  $H$  sehendes Auge sieht in diesem Falle die von den beiden Spiegelchen reflectirten Hälften eines geraden bei  $g$  angebrachten, der Drehaxe parallelen Striches als einfachen Strich. Ist dagegen der Hebel nicht genau horizontal, so machen die Spiegelchen einen Winkel miteinander und das Auge beobachtet zwei nebeneinander liegende, gegeneinander verschobene Hälften des Striches. Da nun die Lage des Hebels durch die verticale Entfernung der Drehaxe von der Spitze bedingt ist, so wird zu jeder Zeit, wenn durch die Lupe die Coincidenz der beiden Spiegelbilder beobachtet wird, die Drehaxe sich in derselben verticalen Entfernung von der Spitze befinden. In diesem Falle ist, wie oben erwähnt, die Stellung des verticalen Schlittens ein Maass für die Höhe der Stahlspitze oder für den augenblicklichen Barometerstand. Soll somit der herrschende Barometerstand mit dem Instrumente bestimmt werden, so wird die verticale Schraube so lange gedreht, bis durch die Loupe die besprochene Coincidenz beobachtet wird, und darauf die Stellung des Schlittens abgelesen. Wie ich mich öfters überzeugte, ist diese Methode der Einstellung äusserst bequem und genau. Ein Theilstrich (wirkliche Grösse nahezu 1 mm) des Schraubenkopfes entspricht 0,15 mm Quecksilber.

Das kleine Schraubchen  $h$ , sowie die eigenthümliche Form der Fassung des Spiegelchens sind nothwendig, um das Spiegelchen ein für allemal zu justiren.

Die in der Zeichnung sichtbare zweite Stahlspitze  $i$  ist auf dem Deckel des Gehäuses fest geschraubt und hat den doppelten Zweck, erstens von Zeit zu Zeit zu controliren, ob der eigentlich messende Theil des Apparates (verticale

Schraube, Schlitten, Axe etc., etc.) sich seit der Vergleichung des Instrumentes mit dem Quecksilberbarometer geändert hat, und zweitens die zuletzt besprochene Justirung vorzunehmen. Damit der Hebel auf dieser Spitze zu liegen kommt, wird durch Drehen der verticalen Schraube die Axe so weit gehoben, bis dieselbe bei einer Verschiebung des horizontalen Schlittens frei über die bewegliche Spitze hinweggeht. Darauf verschiebt man den horizontalen Schlitten so weit (in der Zeichnung nach vorne), bis derselbe gegen die Schraube *k* stösst, und lässt nun den verticalen Schlitten herunter. Die bei der Coincidenz der beiden Striche an der verticalen Theilung gemachte Ablesung ist selbstredend vom augenblicklichen Barometerstande unabhängig und wird überhaupt nur dann zu verschiedenen Zeiten verschieden ausfallen, wenn durch den häufigen und längeren Gebrauch des Instrumentes oder durch zufällige störende Einflüsse der messende Theil sich geändert hat. Solche Aenderungen habe ich bis jetzt nicht beobachtet; sollten dieselben jedoch auftreten, so kann man sie in der angegebenen Weise bestimmen und in einfacher Weise bei der Reduction der Ablesungen auf Millimeter Quecksilber in Rechnung ziehen.

Während der Zeit, wo das Instrument nicht gebraucht wird, wird durch eine in der Zeichnung bei *lmn* sichtbare einfache Vorrichtung der Hebel von der Spitze abgehoben; es ist alsdann eine gegenseitige Verletzung der beiden Stahltheile nicht zu befürchten.

Das Intervall des Barometerstandes, innerhalb dessen der Apparat benutzt werden kann, beträgt nahezu 250 bis 800 mm Quecksilber. Die durchwegs solide Construction, das sehr geringe Gewicht und die compendiöse Form machen den Apparat sehr transportfähig; folglich ist derselbe sehr geeignet zu Höhenbestimmungen. Ich habe ihn in der That auch öfters dazu verwendet und immer mit überraschend gutem Erfolge. Nur muss bei jeder Ablesung für eine feste Aufstellung gesorgt werden, denn bei Erschütterungen ist eine genaue Einstellung nicht

möglich. Diese Aufstellung lässt sich in verschiedener Weise ausführen; ich habe meistens ein kleines, mitgenommenes Brettchen auf meinen senkrecht in den Boden gesteckten Alpenstock geschraubt und auf dasselbe das Instrumentchen gestellt.

Das in der Zeichnung bei *J* angegebene Thermometer dient zur Bestimmung der anzubringenden Temperaturcorrectionen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Aneroid benutzt werden kann, um kleine Druckänderungen eines in einem Raum eingeschlossenen Gases genau zu verfolgen und zu messen. Zu diesem Zwecke wird dasselbe, wie aus der Zeichnung ersichtlich, auf einen kleinen Luftpumpenteller gestellt und durch eine Glocke (nicht in der Zeichnung wiedergegeben), die, um eine Spiegelablesung zu ermöglichen, in der Höhe des verticalen Spiegelchens mit einer planparallelen Glasplatte versehen ist, von der äusseren Luft abgesperrt. Um dem Barometer eine grössere Standfestigkeit zu geben, ist dasselbe unten durch einen Haken *K* mit dem Teller verbunden. Dieser Haken wird durch eine Feder gehalten und kann, nachdem die Fusschrauben *L* genügend hinaufgeschraubt sind, leicht von dem Aneroid gelöst werden.

Strassburg, April 1878.

---

#### XIV. *Ueber Meeresströmungen; von E. Witte*<sup>1)</sup>.

Als ich vor 7 Jahren einen Aufsatz über Meeresströmungen in diesen Annalen veröffentlichte<sup>2)</sup>, wagte ich es, allein gestützt auf die Theorie, insbesondere auf eine von Hrn. Colding entwickelte Formel, und im Widerspruch mit allen damals bekannten Beobachtungen, zu

---

1) Nachstehendes ist einer demnächst erscheinenden Schrift des Verfassers entnommen.

2) Pogg. Ann. CXLII. p. 281.

fordern, dass die „kalte Wand“ zwischen dem Golfstrom und der Amerikanischen Küste keine Strömung, sondern durch den Golfstrom emporgehobenes, stillstehendes kaltes Wasser sei. Die Beobachtungen der Challenger-Expedition haben diese Forderung gerechtfertigt, und Hr. Dr. Carpenter, einer der wissenschaftlichen Begleiter der Expedition, wendet dem nicht fließenden „cold wall“ seine besondere Aufmerksamkeit zu<sup>1)</sup>, ohne ihn nach meiner Ansicht genügend erklären zu können. Es wird daher von Interesse sein, aus der damals nur zaghaft vorgetragenen Theorie die weiteren Folgerungen zu ziehen.

Nehmen wir an, indem wir uns zunächst wieder genau an die Untersuchungen des Hrn. Colding<sup>2)</sup> anschliessen, eine Strömung sei gezwungen, sich in einem Canale in der Richtung Nord-Süd (der  $x$ -Axe) zu bewegen, so hat ein Element derselben in Folge der Rotation der Erde in der Breite  $\Theta$ , wenn  $R$  den Erdradius bezeichnet, die Geschwindigkeit  $\frac{2\pi R}{86164} \cos \Theta$  in der Richtung West-Ost (der  $y$ -Axe), wo 86164 Secunden die Umdrehungszeit der Erde sind. Mit dieser Geschwindigkeit kommt es in der Zeit  $dt$  in die Breite  $\Theta + d\Theta$ , muss sich also, da es in der Richtung West-Ost keine von dem Canale unabhängige Bewegung machen kann, jetzt in dieser Richtung mit der Geschwindigkeit  $\frac{2\pi R}{86164} \cos (\Theta + d\Theta)$  bewegen, d. h. es erhält in der Richtung der  $y$ -Axe in der Zeit  $dt$ , abgesehen vom Vorzeichen, an Geschwindigkeit den Zuwachs  $\frac{2\pi R}{86164} \sin \Theta d\Theta$ . Man kann also von der Rotation der Erde abstrahiren, wenn auf das Element noch eine Kraft  $\psi$  in der Richtung der  $y$ -Axe wirkend gedacht wird, welche der Gleichung genügt:

$$\psi = \frac{2\pi R}{86164} \sin \Theta \frac{d\Theta}{dt} = \frac{2\pi v}{86164} \sin \Theta,$$

wo  $v$  die Geschwindigkeit des Elementes in der Richtung der  $x$ -Axe ist. Diese Kraft bewirkt, dass das Niveau aller

1) Proceedings of the Royal Geographical Society. 1874. Nr. 4.

2) Vidensk. Selsk. naturv. (5), Afd. 9. III.



in der angegebenen Richtung fließenden Ströme der nördlichen Halbkugel auf der rechten Seite höher liegt als auf der linken (umgekehrt auf der südlichen Hemisphäre), und zwar muss, wenn  $h$  diese Niveaudifferenz,  $l$  die Breite der Strömung und  $g$  die Schwerkraft bezeichnet:

$$(I) \quad g \frac{h}{l} = \frac{2\pi v}{86164} \sin \Theta \text{ sein.}$$

Denkt man sich jetzt die Wände des Canals entfernt, das Wasser aber doch aus irgend welchen Gründen in der Richtung Nord-Süd fließend, so muss die Kraft  $\psi$  dieselbe Veränderung des Niveaus bewirken.

Bildet die Richtung der Strömung mit der  $y$ -Axe den Winkel  $\omega$ , so ist die Geschwindigkeit derselben längs der  $x$ -Axe  $v \sin \omega$ , demgemäss die längs der  $y$ -Axe wirkende Kraft:

$$\psi = \frac{2\pi v}{86164} \sin \Theta \sin \omega.$$

Diese Kraft lässt sich in 2 Componenten zerlegen, deren eine die Richtung des Stromes hat, während die andere senkrecht zu ihr steht, nämlich:

$$\psi_1 = \frac{2\pi v}{86164} \sin \Theta \sin \omega \cos \omega, \quad \psi_2 = \frac{2\pi v}{86164} \sin \Theta \sin^2 \omega.$$

Bezeichnet man mit  $\alpha$  den Winkel, welchen die Oberfläche der Strömung mit dem Horizonte bildet, so ist, wenn

$$\frac{2\pi}{g \cdot 86164} = c \text{ ist:}$$

$$(II) \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{2\pi v}{g \cdot 86164} \sin \Theta = cv \sin \Theta.$$

Aehnlich würde sich für eine mit der Ost-West-Richtung den Winkel  $\omega$  bildende Strömung aus dem Werthe  $\psi_2$  ergeben:

$$(IIa) \quad \operatorname{tg} \alpha = cv \sin \Theta \sin^2 \omega.$$

Es möge nun die meridionale, durch (II) charakterisirte Strömung das specifische Gewicht  $s$  haben, und es sei  $BAC = \alpha$  (Taf. II Fig. 2).  $AC$ ,  $A_1C_1$  und  $A_2C_2$  seien

Horizontale. Unter der Strömung befinde sich eine zweite mit dem specifischen Gewichte  $s_1$  und der Geschwindigkeit  $v_1$ , und  $B_1 A_1 C_1 = \alpha_1$  sei der Winkel, welchen ihre Oberfläche mit dem Horizonte bilden würde, wenn sich nicht über ihr eine Strömung befände.  $A_2 B_2$  liege innerhalb der zweiten Schicht parallel  $A_1 B_1$ .

Jetzt steht die Grenzfläche  $A_1 B_1$  in  $B_1$  unter höherem Drucke als in  $A_1$ . Deshalb muss sich dieselbe auf der linken Seite heben, auf der rechten senken, bis der Druck auf  $A_2 B_2$  in allen Punkten gleich ist, und etwa die Lage  $A_1 F$  annehmen. Die Bewegung in der unteren Schicht von rechts nach links hört dann auf, wenn:

$$A A_1 \cdot s + A_1 A_2 \cdot s_1 = B F \cdot s + F B_2 \cdot s_1$$

ist. Legen wir noch  $FH \parallel A_2 B_2$ , so wird:

$$A A_1 \cdot s + (A_1 H + H A_2) s_1 = (BC + C C_1 + C_1 F) s + F B_2 \cdot s_1,$$

und da  $A A_1 = C C_1$ ,  $H A_2 = F B_2$ :

$$A_1 H \cdot s_1 = (BC + C_1 F) s.$$

Berücksichtigt man noch, dass  $A_1 H = B_1 F = B_1 C_1 + C_1 F$  ist, und bezeichnet den Winkel  $C_1 A_1 F$  durch  $\beta$ , wobei der Bogen  $\beta$  in unserem Falle negativ ist, so geht die Gleichung in folgende über:

$$s_1 (\operatorname{tg} \alpha_1 - \operatorname{tg} \beta) = s (\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta).$$

Substituirt man hierin den Werth für  $\operatorname{tg} \alpha$  und den entsprechenden für  $\operatorname{tg} \alpha_1$  aus der Gleichung (II) und setzt noch  $s_1 = s + \Delta s$ ,  $v_1 = v + \Delta v$ , wo  $\Delta v$  für unser Beispiel negativ wäre, so wird:

$$(III) \operatorname{tg} \beta = c \frac{(s + \Delta s)(v + \Delta v) - s v}{\Delta s} \sin \Theta = c \frac{\Delta (vs)}{\Delta s} \sin \Theta.$$

Eine ähnliche Formel lässt sich aus (II a) ableiten.

In der Natur wird ein allmählicher Uebörgang zwischen den beiden Wasserschichten stattfinden. Von besonderem Interesse ist der Fall, wo  $ds$  Null ist, indem sich ergibt, dass in meridional fließenden Strömen die

grösste Geschwindigkeit nicht in der Mitte liegt, sondern auf der nördlichen Halbkugel nach rechts verschoben ist. Auf das Baer'sche Gesetz wird hierdurch ein neues Licht geworfen.

Dagegen haben die Beobachtungen über Meeresströmungen ergeben, dass oft ein Hinabgehen von wenigen Faden genügt, um eine Wasserschicht von durchaus verändertem Charakter anzutreffen. Wir können daher beispielsweise annehmen, die Geschwindigkeit des Golfstromes unter dem 25. Breitengrade bei Florida sei 2 m, und unmittelbar unter demselben befinde sich die ruhende, kalte Grundschicht, so ergibt sich  $\alpha$  etwas über 1" und  $\beta = 7' 13''$ , für  $\Delta s = 0,003$ . Bei einer Breite der Strömung von 75 000 m würde die kalte Schicht, wenn sie auf der rechten Seite 198 m unter der Oberfläche liegt, an der linken zu Tage treten.

Warum aber äussert sich die Rotationskraft gewöhnlich nicht in der Weise, welche man auf den ersten Blick erwarten sollte, dass sie die Richtung des Stromes ändert, sondern so, dass sie der Oberfläche desselben eine Neigung gegen den Horizont gibt? Nehmen wir an, Taf. II Fig. 2 bedeute einen Durchschnitt des Golfstromes etwa da, wo er aus der Floridastrasse heraustritt. Der Strom möge nun, der Rotationskraft folgend, einen Augenblick die Küste verlassen, so müsste an der linken Seite das kalte Wasser  $A_1 F C_2 A_2$  so weit emporsteigen, bis es mit  $A$  in gleichem Niveau stände. Dann würde es aber wegen seines grösseren Gewichtes einen grösseren Druck auf  $A_2 B_2$  ausüben als der Golfstrom, müsste also wieder untersinken, und der Golfstrom müsste zur Küste zurückkehren.

Für den einfachsten Fall, wenn nämlich die Strömung in einem Canale und ohne Reibung vor sich geht, lässt sich dieses Gesetz sehr einfach ausdrücken.  $A_1 F$  wird nämlich parallel zu sich selbst immer weiter hinaufrücken, wenn die Mächtigkeit der oberen Schicht abnimmt, und  $A_1$  wird dann in  $A$  fallen, wenn die grösste Mächtigkeit des wärmeren Wassers  $BC + C_1 F$  ist. Bezeichnet  $b$  diese

grösste Mächtigkeit,  $l$  die Breite der Strömung, so tritt die untere Schicht in dem Augenblicke zu Tage, wo, abgesehen vom Vorzeichen,

$$b = l c s_1 \frac{4v}{4s} \sin \theta$$

ist. So lange die linke Seite grösser ist als die rechte, findet das in der Figur dargestellte Verhältniss statt; wird die rechte Seite grösser, so entfernt sich die Strömung vom Lande. Es wird also das kalte Grundwasser der Oberfläche um so näher kommen, oder die Strömung wird sich um so leichter von der Küste entfernen, je grösser der Geschwindigkeitsunterschied gegen die tiefere Schicht ist, je kleiner die Differenz der specifischen Gewichte ist, und in je höhere Breiten die Strömung kommt.

Befindet sich rechts von unserer Strömung das offene, nicht oder doch weniger schnell fliessende und weniger erwärmte Meer, so breitet sich ihre rechte Seite immer weiter über dasselbe aus, und indem die linke Seite am Lande festgehalten wird, die rechte sich von demselben entfernt, wird der Strom, je weiter er fortschreitet, um so breiter und flacher. Da nun jeder Theil seiner unteren Grenzfläche die Tendenz hat, sich gegen den Horizont geneigt zu stellen, so zerreisst bei weiterem Fortschreiten die obere Strömung, und es treten zwischen ihr die kalten Bänder auf, welche bisher für die Theorie unlösbare Räthsel gewesen sind.

Wir haben also gefunden, dass die Rotationskraft auf alle mehr oder weniger meridional gerichteten Strömungen der Meeresoberfläche nur auf offener See in der Weise wirkt, dass sie dieselben ablenkt. Haben sie aber einmal zusammenhängende Landstrecken erreicht, so werden sie:

a) von denselben festgehalten und müssen längs der Küste weiter fliessen.

b) Haben sie die Küste auf der nördlichen Halbkugel links, so heben sie an derselben mehr oder weniger kalte Wasserschichten empor, haben sie dagegen die Küste rechts, so schmiegen sie sich fest an dieselbe an.

c) Mit weiterem Fortschreiten werden sie, wenn sie auf der nördlichen Halbkugel die Küste links haben und specifisch leichter sind als das benachbarte Meer, flacher und breiter und zerreißen in Bänder, welche durch kältere Wasserstreifen getrennt werden.

Für die südliche Halbkugel ist die rechte Seite mit der linken zu vertauschen.

Wenden wir diese Ergebnisse auf die Meeresströmungen an, so zeigt sich, dass dieselben auf der genauer erforschten nördlichen Halbkugel trotz der verhältnissmässig complicirten Verhältnisse, welche durch die Configuration der Continente bedingt werden, bis ins kleinste Detail mit der Theorie übereinstimmen. Dagegen nimmt auf der südlichen Halbkugel die Hydrographie bis jetzt Strömungen an, welche mit der Theorie nicht im Einklange sind. Eine sorgfältige Prüfung des besten Beobachtungsmaterials aber zeigt, dass die Karten der Meeresströmungen, insbesondere auch die Berghaus'sche Karte, wesentlich falsch sind, und dass in Wahrheit auch diese Strömungen zur Theorie vollkommen stimmen.

So fand Lenz<sup>1)</sup> auf der Reise um die Welt unter Kotzebue im December 1823, also im Sommer, westlich vom Cap Horn die Wassertemperatur höher als die Lufttemperatur, insbesondere 1° südlich vom Cap die Durchschnittstemperatur eines ganzen Tages, des 27. December (Tabelle zu S. 320), um 2,6° R. höher als die der Luft. Und hier zeigen unsere Strömungskarten, auch die neueste Chart of the world von Berghaus, eine kalte, aus dem Antarktischen Meere kommende Strömung. Ferner fand die „Gazelle“<sup>2)</sup> im Januar 1876 auf dem Wege von den Australischen Inseln zur Magellanstrasse zwischen dem 40. und 50. Breitengrade nirgends kaltes Wasser, sondern die Temperatur desselben nach der Strasse zu sehr langsam bis 9,5° C. abnehmend, also immer überraschend hoch.

---

1) Mem. de St. Petersb. 1831. T. I.

2) Ann. d. Hydrographie. 1876. Heft 6.

Und doch hätte man die auf den Karten verzeichnete kalte Strömung kreuzen müssen. Ferner zeigt das Diagramm der Fahrt in vollster Uebereinstimmung mit der Theorie mit der Annäherung an die Küste ein Sinken der Isothermen von  $4^{\circ}$  und  $3^{\circ}$ . Sodann ist das Klima der Westküste von Südamerika, welche in einer kalten Strömung liegen soll, von der Chiloe-Insel nach Süden abnorm warm, und die Winter-Temperatur des Wassers an der Küste von Patagonien zwischen dem  $46^{\circ}$  und  $56^{\circ}$  S. Br. beträgt nach den Beobachtungen von Fitz Roy<sup>1)</sup>  $8,8^{\circ}$  C. Endlich zeigt das mir zu Gebote stehende Material stets eine langsame Zunahme der Wassertemperatur der Humboldtströmung nach Norden zu.

Es konnte, dem Inhalte dieser Zeitschrift entsprechend, auf die vorhandenen geographischen Beobachtungen nur hingedeutet werden. Ich hoffe aber, dieselben werden das auf theoretischem Wege gefundene Resultat einigermaßen stützen:

Das Wasser der Strömungen an der Westküste von Südamerika stammt aus dem Theile des grossen Oceans zwischen Neuseeland und Amerika. Dasselbe ist wärmer als die Lufttemperatur der entsprechenden Breiten. Erst wenn die Humboldtströmung dem Aequator näher kommt, steigt die Lufttemperatur über die der Strömung, gerade wie bei allen zum Aequator fliessenden Oberflächenströmungen. Die Humboldtströmung ist also nach Analogie der Strömungen der nördlichen Halbkugel als Fortsetzung der im Osten von Neuseeland südostwärts ziehenden Strömung und als warme Strömung zu bezeichnen. Das kalte Wasser zu ihrer Rechten, welches das Klima der Küsten von Chili und Peru abkühlt, hat keine ausgeprägte Bewegung und wird von ihr gerade so wie die „kalte Wand“ vom Golfstrom aus der Tiefe emporgehoben.

Pless in Oberschlesien, Januar 1878.

---

1) Mühry, Petermann's Geogr. Mitth. 1872. p. 131.

**XV. Einführung des Princips der Erhaltung  
der Energie in die Theorie der Diffraction;  
Nachtrag von Dr. J. Fröhlich.**

Die von mir für den Zusammenhang der Bewegungsenergie des einfallenden und des gebeugten Lichtes aufgestellte Gleichung<sup>1)</sup>:

$$C \iint \mathfrak{A}^2 \partial f \geq c \iint A^2 \partial F$$

bezieht sich nur auf den speciellen Fall, in welchem die beugende Oeffnung oder Oeffnungen Ebenen sind, das Licht senkrecht einfällt und der gebeugte Strahl in die Normale des Flächenelementes  $\partial F$  fällt.

Will man dieses Princip auf beugende Oeffnungen beliebiger Gestalt und beliebig geformte Schirme ausdehnen so unterliegt dies keinen Schwierigkeiten, solange man die Entfernung der Oeffnung von der Lichtquelle und dem auffangenden Schirme als unendlich gross gegen die Dimensionen der Oeffnung annimmt.

Es sei  $\partial f$  das Element der im allgemeinen doppelt gekrümmten Fläche, die durch den Rand der Oeffnung begrenzt wird, und  $\partial f \frac{\partial r_0}{\partial n}$  dessen Projection auf die einfallende ebene Wellenfläche; daher die gesammte einfallende Bewegungsenergie  $C \iint \mathfrak{A}^2 \frac{\partial r_0}{\partial n} \partial f$ .

Das Flächenelement  $\partial F$  des Schirmes erhält die Bewegungsenergie  $A^2 \cdot \frac{\varrho^3}{r_1^3} \cdot \frac{\partial r_1}{\partial N} \partial F$ , wenn  $A$  die eigentliche Amplitude ist, welche das gebeugte Licht an derjenigen Stelle der Oberfläche einer um die beugende Oeffnung als Mittelpunkt mit dem Radius  $\varrho$  beschriebenen Kugel besitzt, in welcher dieselbe von  $r_1$  durchstossen wird; dabei ist  $\varrho$  ebenfalls sehr gross zur Oeffnung. Nimmt man nun  $\varrho$  zur Längeneinheit, so ist die auf einen Theil des beliebig ge-

1) Wied. Ann. III. p. 378.

stalteten Schirmes fallende Energie stets gleich derjenigen, welche die zugehörige (von Neumann so genannte) Kegel-ecke erhält.

Obige Gleichung hat daher für paralleles einfallendes und gebeugtes Licht bei beliebigen Oeffnungen und Schirmen, stets vorausgesetzt, dass letztere alles gebeugte Licht auffangen, folgende Form:

$$C \iint \mathfrak{A}^2 \frac{\partial r_0}{\partial n} \partial f \geq C \varrho^2 \iint A^2 \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial r_1}{\partial N} \partial F,$$

wobei  $\varrho$  willkürlich gelassen wurde.

---

**XVI. Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern IV; von Eilhard Wiedemann.**

---

Wir begegnen bereits bei den Arabern der Vorstellung, dass fern von einander befindliche Körper in der Weise auf einander wirken, dass von dem einen ein gewisses Etwas, „eine geistige Kraft“, ausgehe, die den zweiten beeinflusse. Dabei erleide der erste Körper keinen Gewichtsverlust, da diese geistige Kraft kein Gewicht besitze. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung gibt Abû Mûsâ Gâbir ben Hajjân, der arabische Geber, von dem indess höchst wahrscheinlich nicht die Werke herrühren, die in lateinischer Uebersetzung unter seinem Namen gehen, unter anderem fast wörtlich folgenden Versuch an <sup>1)</sup>:

„Ich hatte einen Magneteisenstein, der 100 Dirhem Eisen aufhob. Ich liess ihn einige Zeit liegen und näherte ihn einem anderen Eisenstück und er trug dies nicht. Ich glaubte, das zweite Eisenstück sei schwerer als 100 Dirhem, die er doch zuerst trug, und wog es, und siehe da, es wog nur 80 Dirhem. Es hatte also die Kraft des Magneten abgenommen, seine Grösse war aber unverändert geblieben.“

---

1) Die Stelle ist dem arabischen Tractat des obigen Verfassers „Buch der Barinherzigkeit“ entnommen, der sich, so viel mir bekannt, nur in dem Cod 440 Gol. der Leydener Bibliothek fol. 87v bis fol. 95r zusammen mit einer Reihe anderer chemischer und alchemistischer Tractate findet, und für dessen Ueberlassung ich Hrn. Prof. de Goeje meinen besten Dank sage.



## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE BAND IV.

I. *Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volumen von der Temperatur und die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase; von A. Wüllner.*

1. Die Vergleichung der von den Herren Stefan, Winkelmann, Kundt und Warburg und Plank experimentell gefundenen Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase mit den aus der dynamischen Gastheorie sich ergebenden Werthen, für welche Herr O. E. Meyer zuletzt den Ausdruck:

$$K = 1,53 \cdot \eta \cdot c$$

gibt, in welchem  $\eta$  den Reibungscoefficienten,  $c$  die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen bedeutet, hat nach den Bemerkungen der Herren Stefan, Boltzmann, Winkelmann und O. E. Meyer nur für die zweiatomigen Gase eine befriedigende Uebereinstimmung geliefert. Für die mehratomigen Gase ergibt sich diese Uebereinstimmung nicht; dieselbe ist auch nicht dadurch zu erhalten, dass man für die mehratomigen Gase in dem obigen Ausdrücke für  $K$  dem Zahlencoefficienten einen anderen Werth beilegt, denn das Verhältniss zwischen dem experimentellen und theoretischen Werthe ist für die verschiedenen Gase ein verschiedenes. Die Herren Stefan, Boltzmann und O. E. Meyer haben deshalb die Annahme gemacht, dass die beiden Arten von Energie, die Molecularenergie und die Atomenergie, oder die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle und diejenige der Bewegung der Bestandtheile in verschiedenem Grade bei der Wärmeleitung theilhaftig seien; sie haben

auf Grund dieser Annahme Ausdrücke berechnet, welche dann eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung liefern.<sup>1)</sup>

Mit dieser letzteren Annahme habe ich mich nicht befreunden können; mir schien für die Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung der Grund vielmehr darin liegen zu können, dass die als theoretisch berechnet hingestellten Werthe der Wärmeleitung nicht mit den beobachteten vergleichbar seien, weil sich dieselben auf verschiedene Temperaturen beziehen, ein Umstand, auf welchen schon Hr. Winkelmann<sup>2)</sup> hingewiesen hat. So setzt z. B. Hr. O. E. Meyer<sup>3)</sup> bei der Vergleichung von Theorie und Erfahrung in den Ausdruck für  $K$  die Reibungscoefficienten  $\eta$  für etwa  $20^\circ$ , die specifischen Wärmen  $c$  aus den von Regnault beobachteten mittleren specifischen Wärmen bei constantem Druck zwischen  $200^\circ$  und etwa  $15^\circ$  berechnet mit den von Röntgen für etwa  $19^\circ$  oder von andern ohne bestimmte Temperaturangabe bestimmten Werthen des Verhältnisses der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen, während die beobachteten Werthe für etwa  $8^\circ \text{C.}$  gelten.<sup>4)</sup> Für alle diejenigen Gase, bei denen sich der Reibungscoefficient und die specifische Wärme stark mit der Temperatur ändern, kann deshalb eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht vorhanden sein. In der That sind es auch nur die Gase, deren specifische Wärme constant ist, und deren Reibungscoefficient mit der Temperatur nach den Versuchen von Hrn. v. Obermayer sich am wenigsten ändert, welche bei den Vergleichungen zwischen Theorie und Erfahrung Uebereinstimmung zeigen. Die mehratomigen Gase haben nach

---

1) Betreffs der Literatur verweise ich auf die vortreffliche Schrift des Hrn. O. E. Meyer: „Kinetische Theorie der Gase“, Breslau 1877, welche die Literatur vollständig mittheilt. .

2) Pogg. Ann. CLVII. p. 545.

3) Kinetische Gastheorie p. 193.

4) Winkelmann, Pogg. Ann. CLVI. p. 526 ff., CLVII. p. 514 ff.

den Versuchen von Regnault und Hrn. E. Wiedemann<sup>1)</sup> eine mit der Temperatur wachsende specifische Wärme, und zwar wächst dieselbe nach Hrn. E. Wiedemann in sehr verschiedener Weise.

Die Aenderung der Reibungscoëfficienten ist von Hrn. von Obermayer<sup>2)</sup> für eine grosse Anzahl von Gasen bestimmt worden, ebenso hat Hr. E. Wiedemann die Abhängigkeit der specifischen Wärme bei constantem Druck für eine Anzahl von Gasen bestimmt. Um die Vergleichung der experimentell gefundenen Werthe für die Wärmeleitung mit der Theorie durchzuführen, bedarf es demnach für diese Gase nur noch der Untersuchung, ob und wie sich das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen mit der Temperatur ändert; denn da man nach den Versuchen des Hrn. Winkelmann die Wärmeleitungsfähigkeit einer grossen Anzahl Gase für jede Temperatur zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  angeben kann, lassen sich dann die theoretischen und experimentellen Werthe für gleiche Temperaturen zusammenstellen. Ich habe deshalb für eine Anzahl von Gasen das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen bei  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  bestimmt.

#### Methode der Versuche.

2. Zur Messung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen habe ich die Schallgeschwindigkeit in den verschiedenen Gasen bei den beiden Temperaturen bestimmt und dazu das Verfahren des Hrn. Kundt, Erzeugung der Staubfiguren in einer mit den verschiedenen Gasen gefüllten Röhre und Messung der Länge der stehenden Wellen benutzt. Die Röhre hatte einen lichten Durchmesser von nicht ganz 3 cm und eine Länge von 2 m; zur Erregung des Klanges wurde eine Glasröhre von fast genau 1 m Länge benutzt. Die Höhe des Longitudinaltones einer solchen Röhre ist hinreichend, so dass die

---

1) Pogg. Ann. CLVII. p. 1.

2) Wien. Ber. 1875. LXXI. p. 281., 1876. LXXIII. p. 433.

Schallgeschwindigkeit in einer Röhre von nahe 3 cm Durchmesser nicht merklich von derjenigen in freier Luft mehr verschieden ist. Die tönende Glasröhre wurde in ihrer Mitte durch einen Kautschukpfropf getragen, welcher in die an dem einen Ende des Wellenrohrs angebrachte Messingfassung eingesetzt und durch eine Ueberwurfsschraube fest gepresst wurde, so dass ein luftdichter Verschluss entstand. Das andere Ende des Wellenrohrs war ebenfalls mit einer Messingfassung versehen, welche eine Stopfbüchse trug, in welcher ein luftdicht schliessender Stab verschoben werden konnte. Dieser Stab trug im Innern des Rohrs eine Ebonitscheibe, deren Durchmesser gleich dem Durchmesser des Rohrs war. Man konnte diese Scheibe auf diese Weise etwa 6 cm verschieben, und so für jedes Gas und jede Temperatur bewirken, dass die Länge der Klangröhre gleich einer Anzahl stehender Wellen wurde. An die Messingfassungen waren ferner kurze Messingröhren angelöthet und an diese Glashähne angekittet, um so die Röhre leicht mit den verschiedenen Gasen füllen und entleeren zu können. Zu dem Zwecke wurde der eine der beiden Hähne mit einer Quecksilberluftpumpe, der andere nach Zwischenschaltung der erforderlichen, meist mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllten Trockenröhren mit den die betreffenden Gase enthaltenden Behältern verbunden. Die Gase waren meist in Gasometern aufgefangen, nur das Ammoniak wurde direct aus einer gesättigten Lösung des Gases in concentrirter Chlorcalciumlösung entwickelt. Um die Röhre mit den reinen trockenen Gasen zu füllen, wurde auch die Trockenröhre an beiden Enden mit einem luftdicht schliessenden Glashahne versehen. Es wurde dann zur Einfüllung eines Gases zunächst die Klangröhre und die Trockenröhre möglichst leer ausgepumpt, dann der von der Trockenröhre zum Gasometer führende Hahn geöffnet, so dass das Gas frei in die Trockenröhre eintreten konnte, und dann der von der Trockenröhre zur Klangröhre führende Hahn so gestellt, dass das Gas mit sehr geringer Geschwindigkeit in die Klangröhre übertrat. In

dieser Weise wurde die Röhre zunächst drei- bis viermal mit dem betreffenden Gase ausgespült und erst nach dem vierten Ausspülen definitiv zu den Versuchen gefüllt. Der Druck, unter welchem nach der schliesslichen Füllung das Gas in den Röhren sich befand, war bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10 bis 15 mm Quecksilber grösser als der Druck der Atmosphäre.

Die grösste Sorgfalt wurde immer darauf verwandt, dass die Gase ganz trocken in die Röhre kamen, um die immer unsichere Correction wegen des Feuchtigkeitsgehaltes der Gase zu vermeiden. Nach einigen wenigen Versuchen scheint mir überdiess der Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes auf die Länge der Wellen in der Klangröhre ein ganz anderer zu sein, als man gewöhnlich annimmt; ich behalte mir vor, auf diese Frage zurückzukommen; die Längen der Wellen in feuchter Luft scheinen kleiner zu sein als in vollständig trockener Luft.

Zur Erzeugung der Knotenlinien war in die Röhre eine geringe Quantität Lycopodium gebracht, da die hiermit erzeugten Knotenlinien eine schärfere Messung gestatten als die mit Kieselsäure oder Korkfeilicht hergestellten.

Die Wellen wurden bei  $0^{\circ}$  und in den Dämpfen des siedenden Wassers dargestellt. Um die Knotenlinien bei  $0^{\circ}$  darzustellen, wurde der mittlere Theil des zwischen dem Ende der tönenden Glasröhre und dem verschiebbaren Stempel liegenden Stückes der Klangröhre in eine Eisrinne von 1,08 m Länge gelegt und ringsum mit Eis umgeben. Das Ende der tönenden Glasröhre war etwa 25 cm vom Eise entfernt, so dass die Temperatur dieser Röhre stets die Temperatur des Zimmers war, die sich im Laufe der Versuche so wenig änderte, dass die Höhe des Longitudinaltones der Glasröhre davon nicht beeinflusst wurde. Die Knotenlinien wurden dann erzeugt, wenn die Röhre 1—2 Stunden im Eise gelegen hatte.

Zur Herstellung der Wellen in der Siedetemperatur wurde die Klangröhre ebenso in einen Siedeapparat von 1,08 m Länge eingelegt; auch hier war das Ende der tönen-

den Röhre etwa 25 cm von dem Siedeapparate entfernt, es wurde ausserdem, um die Temperatur der tönenden Röhre constant zu erhalten, der Theil der Klangröhre zwischen dem Siedeapparat und der tönenden Röhre mit einem durch mehrmaliges Befeuchten kühl erhaltenen Tuche umwickelt. Die Einrichtung des Siedeapparates war ganz ähnlich derjenigen des zur Bestimmung des Siedepunktes der Thermometer dienenden. Die Klangröhre lag mit Korkringen, an den Enden desselben getragen in einem Zinkrohr von 6 cm Durchmesser. Dieses Zinkrohr war von einem zweiten umgeben, dessen Durchmesser 10 cm ist, und welches an den Enden durch angelöthete Ringe mit dem centralen Rohr verbunden ist. Der Dampf trat direct aus dem Dampfkessel in das centrale Rohr und dann durch passend in der Nähe der Enden angebrachte Oeffnungen in den ringförmigen Zwischenraum zwischen beiden Röhren; er entwich dann durch ein in der Mitte der äusseren Umhüllung angebrachtes Abzugsrohr. Drei Thermometer, deren Gefässe die Klangröhre berührten, je eines an beiden Enden, eines in der Mitte des Siedeapparates, liessen erkennen, wann die Temperatur constant geworden war. Der Dampf wurde in einem Hofmann'schen Dampfkessel erzeugt, und die Querschnitte der Zu- und Ableitungsrohre waren so gross, dass trotz der nothwendig grossen Dimensionen des Apparates die Temperatur sehr bald diejenige des Dampfes wurde. Zeigten die Thermometer die Dampftemperatur, so wurde der Apparat mindestens eine Stunde im Dampf erhalten, ehe die Knotenlinien erzeugt wurden.

Trotzdem die schwingende Luftsäule ausserhalb des Dampfes oder Eises eine andere Temperatur hatte, bildeten sich die Knotenlinien an allen Stellen schön aus. Die Länge der stehenden Wellen konnte dann mit dem Kathetometer gemessen werden, da die Knotenlinien so fest an der Röhre hafteten, dass sie nicht abfielen, wenn man die Röhre vorsichtig mit Vermeidung von Stössen vertical stellte; die Knoten waren meist so scharf begrenzt, dass sie eine sehr sichere Einstellung erlaubten.

3. Um ein Bild von der Uebereinstimmung der auf diese Weise beobachteten Längen der stehenden Wellen zu geben, theile ich drei Versuchsreihen mit für trockene Luft bei 0° und der Siedetemperatur.

Bei 0°.

Ablesungen am Kathetom.	Längen der Wellen.	Ablesungen am Kathetom.	Längen der Wellen.	Ablesungen am Kathetom.	Längen der Wellen.
992,20	—	959,15	—	939,10	—
925,88	66,32	894,25	64,90	874,50	64,60
861,15	64,73	828,95	65,30	808,80	65,70
796,05	65,10	763,75	65,20	743,35	65,45
730,95	65,10	698,40	65,35	678,80	65,35
665,60	65,35	633,60	64,80	612,40	65,60
600,53	65,07	567,80	65,80	547,60	64,80
535,50	65,03	501,95	65,85	482,10	65,50
469,60	65,90	436,10	65,85	417,05	65,05
404,40	65,20	371,00	65,10	351,95	65,10
338,80	65,60	305,65	65,40	286,40	65,55
273,95	64,85	240,43	65,17	221,10	65,30
208,00	65,95	174,45	65,98	155,40	65,70
142,75	65,25	109,45	65,00	90,70	64,70
77,23	65,52	44,75	64,70	—	—
Mittel:	65,35	Mittel:	65,39	Mittel:	65,31

Bei der Siedetemperatur.

99,69° C.		99,5° C.		99,57° C.	
Ables. am Kathetom.	Längen d. Wellen.	Ables. am Kathetom.	Längen d. Wellen.	Ables. am Kathetom.	Längen d. Wellen.
944,30	—	959,35	—	954,15	—
868,40	75,90	882,05	77,30	877,35	76,80
791,80	76,60	805,75	76,35	800,15	77,20
715,15	76,75	729,60	76,15	724,55	75,60
639,53	75,62	653,40	76,20	648,50	76,05
563,17	76,36	577,15	76,25	572,20	76,30
487,70	75,47	501,05	76,10	496,00	76,20
411,35	76,35	425,00	76,05	418,75	77,25
334,20	77,15	348,60	76,40	342,85	75,90
257,83	76,37	272,58	76,02	266,20	76,65
182,00	75,83	195,80	76,78	190,60	75,60
105,55	76,45	119,10	76,70	113,65	76,95
29,23	76,32	43,01	76,10	37,55	76,10
Mittel:	76,26	Mittel:	76,30	Mittel:	76,36

Jede Versuchsreihe entspricht einer neuen Füllung der Röhre mit sorgfältig getrockneter Luft.

Die unter jeder Beobachtungsreihe angegebenen Mittel sind mit Berücksichtigung aller Beobachtungen in der schon von Hrn. Kundt angewandten Weise berechnet. Ist die Differenz der ersten und letzten Ablesung, welche der Länge von  $n$  Wellen entspricht, gleich  $L_1$ , die der zweiten und vorletzten, welche gleich  $n-2$  Wellen ist, gleich  $L_2$  u. s. f., so ist die Länge  $L$  der stehenden Welle:

$$L = \frac{nL_1 + (n-2)L_2 + (n-4)L_3 + \dots}{n^2 + (n-2)^2 + (n-4)^2 + \dots}.$$

Die Abweichungen zwischen dem Mittel und den beobachteten einzelnen Wellen erreichen, wie man sieht, nahezu 1 mm; es liegt das bekanntlich daran, dass die Grenzen der Knoten nicht ganz gleichmässig scharf ausgebildet sind, so dass derartige Unterschiede in den Abständen derselben vorhanden sind. Eben deshalb misst man stets eine möglichst grosse Anzahl von Wellen. Berechnet man die Länge der Wellen aus der ersten und letzten Ablesung, so weicht dieselbe von dem berechneten Mittel nur um einige Hundertstel eines Millimeters ab.

4. Für die Schwingungszahl des Longitudinaltones der Glasröhre ergab zunächst eine Vergleichung mit der Tonreihe der Stimmgabeln von Hrn. König, der das eingestrichene  $c$  gleich 256 Schwingungen setzt, dass die Tonhöhe sehr nahe das viergestrichene  $e$  war. Indem man dann auf dem Monochord von dem viergestrichenen  $c$  ausging und dessen Schwingungszahl gleich 2048 setzte, bestimmte ich in Verbindung mit Hrn. Dr. Grotrian theils aus dem Einklange, theils aus der Unterquinte und der unteren Octave die Schwingungszahl des Tones zu:

$$N = 2539,0$$

im Mittel aus 7 Bestimmungen, welche zwischen 2538,3 und 2542,8 ergeben hatten.

Ist nun  $s_0$  die Dichtigkeit eines Gases bei der Temperatur  $0^\circ$  und dem Barometerstande 0,76, ist ferner  $\sigma$



die Dichtigkeit des Quecksilbers und  $L_0$  die bei  $0^\circ$  in dem betreffenden Gase beobachtete Wellenlänge, so ergibt sich zunächst das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen für das Gas bei der Temperatur  $0^\circ$  bekanntlich aus der Gleichung:

$$\frac{c_p}{c} = k_0 = \frac{(2 L_0 N)^2 s_0}{0,76 \cdot g \cdot \sigma}.$$

Ist dann  $L_T$  die beobachtete Länge der stehenden Welle bei der Siedetemperatur  $T$ , so wird das Verhältniss der specifischen Wärme bei dieser Temperatur erhalten aus der Gleichung:

$$\frac{k_T}{k_0} = \frac{L_T^2}{L_0^2 (1 + \alpha T)},$$

worin für  $\alpha$  der Ausdehnungscoëfficient des Gases bei constantem Volumen einzusetzen ist, da bei diesen Versuchen das Volumen, somit die Dichtigkeit des in der Klangröhre eingeschlossenen Gases dieselbe bleibt. Setzen wir:

$$\frac{k_T}{k_0} = 1 + \gamma T,$$

so wird:

$$L_T^2 = L_0^2 (1 + \alpha T) (1 + \gamma T) = L_0^2 (1 + \beta T).$$

Man erhält daraus zunächst:

$$100 \beta = \frac{100}{T} \left\{ \left( \frac{L_T}{L_0} \right)^2 - 1 \right\},$$

und dann: 
$$1 + 100 \gamma = \frac{1 + 100 \beta}{1 + 100 \alpha}.$$

#### Versuche mit trockener Luft.

5. Ausser den vorhin angegebenen drei Versuchsserien wurden noch drei andere mit trockener Luft durchgeführt; als Werthe von  $L_0$  ergaben sich in diesen 6 Reihen:

$$L_0 = 65,35, \quad 65,39, \quad 65,44, \quad 65,37, \quad 65,29, \quad 65,31$$

$$\text{Mittel } L_0 = 65,36,$$

mit einer Abweichung von  $\pm 0,08$ , also etwas mehr als 0,1 Procent.

Für die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei  $0^\circ$  ergibt sich daraus:

$$2LN = 331,898,$$

worin gemäss der Unsicherheit in den beobachteten Wellenlängen die Unsicherheit auch etwas mehr als 0,1 Procent, oder nehmen wir die Unsicherheit der bestimmten Schwingungszahl hinzu, etwa 0,2 Proc. beträgt.

Setzt man nun die Dichtigkeit der Luft bei  $0^\circ$  und Atmosphärendruck  $s_0 = 0,0012932$ , die Dichtigkeit des Quecksilbers gleich  $13,59593 = \sigma$  und  $g$  für Aachen  $9,8106$ , so wird das Verhältniss  $k_0$  der beiden specifischen Wärmen der Luft bei  $0^\circ$ :

$$k_0 = 1,40526.$$

Nach den Versuchen von Regnault ist nun die specifische Wärme der Luft bei constantem Drucke:

$$c_p = 0,23751,$$

somit wird diejenige bei constantem Volumen:

$$c_0 = 0,16902$$

und die Differenz beider:

$$c_p - c_0 = 0,06849.$$

Die Beobachtungen im Dampfe des siedenden Wassers lieferten als Werthe von  $L_T$ :

Bei $T = 99,69$	$L_T = 76,26;$	daraus $1 + 100\beta = 1,3625.$
„ $99,50$	$76,30;$	„ $1,3646.$
„ $99,57$	$76,36;$	„ $1,3666.$
„ $99,50$	$76,30;$	„ $1,3646.$
„ $99,54$	$76,28;$	„ $1,3637.$
„ $99,84$	$76,36;$	„ $1,3656.$

Mittel  $1,3646.$

Der Ausdehnungscoefficient der Luft bei constantem Volumen ist nach Jolly<sup>1)</sup>:

$$100\alpha = 0,3669.$$

Damit wird:

1) Man sehe mein Lehrbuch der Physik. III. 3. Aufl. p. 98.

$$1 + 100\gamma = 0,99831; \quad 100\gamma = -0,00169$$

und:  $k_{100} = 1,40289.$

Nach Regnault und Hrn. E. Wiedemann ist die specifische Wärme der Luft bei constantem Drucke nicht abhängig von der Temperatur. Es wird deshalb die specifische Wärme bei constantem Volumen bei 100°:

$$c_{100} = 0,16930; \quad \frac{c_{100}}{c_0} = 1,00169; \quad c_p - c_{100} = 0,06821.$$

Hr. Röntgen<sup>1)</sup> findet bei der Temperatur 18° für:

$$k = 1,4053.$$

Die obigen Beobachtungen würden für 18° liefern:

$$k = 1,40496.$$

Die Differenz zwischen beiden Werthen liegt innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

#### Versuche mit trockenem Kohlenoxyd.

6. Das zu den Versuchen benutzte Kohlenoxyd wurde theils aus Oxalsäure mit Schwefelsäure hergestellt, wobei zwischen dem Entwicklungsgefäß und dem Gasometer mehrere Waschflaschen mit Kalilauge eingeschaltet wurden, theils aus ameisensaurem Natron. Auch im letzten Falle wurde der Vorsicht halber eine Waschflasche mit Kalilauge vorgesetzt. Es ergaben sich als Werthe für  $L_0$ :

Kohlenoxyd aus Oxalsäure . . . .	66,40
	66,39
„ aus ameisensaurem Natron	66,35
	66,40
Mittel	66,39.

Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im Kohlenoxyd ergibt sich daraus:

$$2L_0N = 337,129.$$

Das specifische Gewicht des Kohlenoxyds in Bezug auf Luft ist nach der Angabe von Wrede (Lehrbuch der Chemie von Graham-Otto)  $\delta = 0,96779$ . Damit wird:

$$k_0 = 1,40320.$$

1) Pogg. Ann. CXLVIII. p. 601 ff.

Nach Hrn. E. Wiedemann ist die specifische Wärme bei constantem Druck:

$$c_p = 0,2426.$$

Damit wird:

$$c_0 = 0,17289; \quad c_p - c_0 = 0,06971; \quad (c_p - c) \delta = 0,06746.$$

Für  $L_T$  fanden sich die Werthe:

Kohlenoxyd aus Oxalsäure bei:

$$\begin{array}{lll} T = 99,66 & L_T = 77,30; & \text{daraus: } 1 + 100\beta = 1,3569. \\ 99,57 & 77,30; & \text{,,} \quad 1,3572. \end{array}$$

Kohlenoxyd aus ameisensaurem Natron bei:

$$\begin{array}{lll} T = 98,48 & L_T = 77,20; & \text{daraus: } 1 + 100\beta = 1,3576. \\ 98,71 & 77,35; & \text{,,} \quad 1,3617. \\ 98,88 & 77,32; & \text{,,} \quad 1,3603. \end{array}$$

$$\text{Mittel: } 1,3588.$$

Nach Regnault ist der Ausdehnungscoëfficient des Kohlenoxyds grösser als der der Luft. Mit Zugrundelegung des Jolly'schen Werthes für Luft wird man daher:

$$1 + 100\alpha = 1,3671$$

setzen müssen, dann wird:

$$1 + 100\gamma = 0,99393, \quad 100\gamma = -0,00607, \quad k_{100} = 1,39465.$$

Nach Hrn. E. Wiedemann ist die specifische Wärme des Kohlenoxyds von der Temperatur unabhängig, es wird somit:

$$c_{100} = 0,17395; \quad c_p - c_{100} = 0,06865; \quad (c_p - c_{100}) \delta = 0,06643; \\ \frac{c_{100}}{c_0} = 1,00613.$$

Die Zunahme der specifischen Wärme bei constantem Volumen ist nur wenig grösser als bei der Luft.

#### Kohlensäure.

7. Die Kohlensäure wurde in gewöhnlicher Weise aus Marmor mit Salzsäure entwickelt und vor dem Eintritt in das Gasometer in einer mit doppeltkohlensaurem Natron gefüllten Waschflasche gewaschen. Vier Versuchsergebnisse lieferten für  $L_0$  die Werthe:

$$L_0 = 51,07, \quad 51,03, \quad 51,08, \quad 51,06; \quad \text{Mittel: } 51,06.$$

Damit wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in trockener Kohlensäure bei  $0^\circ$ :

$$2 L_0 N = 259,283.$$

Das specifische Gewicht der Kohlensäure bezogen auf Luft ist nach Regnault 1,52901. Damit wird:

$$k_0 = 1,31131.$$

Nach den Versuchen von Regnault ist die specifische Wärme der Kohlensäure bei constantem Drucke für  $0^\circ$ :

$$c_p = 0,1870,$$

nach Hrn. E. Wiedemann gleich 0,1952.

Hiermit ergibt sich nach

Regnault:

$$c = 0,14260; c_p - c = 0,0444; (c_p - c) \delta = 0,067935.$$

E. Wiedemann:

$$c = 0,14886; c_p - c = 0,04634; (c_p - c) \delta = 0,070854.$$

Da bei der Kohlensäure die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit jedenfalls grösser ist, als bei der Luft, würde, die Richtigkeit des Werthes von  $K_0$  vorausgesetzt, der Werth, welchen Hr. E. Wiedemann für die specifische Wärme der Kohlensäure gibt, der richtigere sein.

Für  $L_T$  ergaben sich die Werthe:

$T = 100,04,$	$L_T = 59,12;$	daraus:	$1 + 100\beta = 1,3407,$
100,04,	59,13;	„	1,3407,
99,70,	59,07;	„	1,3396,
99,70,	59,08;	„	1,3396,

$$\text{Mittel: } 1,3401.$$

Der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure bei constantem Volumen ist nach Jolly:

$$1 + 100\alpha = 1,3706.$$

Daraus folgt:

$$1 + 100\gamma = 0,97775; \quad 100\gamma = -0,02225$$

und:

$$k_{100} = 1,28212.$$

Für die specifische Wärme bei  $100^\circ$  unter constantem Druck ergibt sich nach

Regnault:  $c_p = 0,2145$ ,  
 E. Wiedemann:  $c_p = 0,2169$ .

Somit wird:

nach Regnault:

$$c_{100} = 0,16730; \quad c_p - c = 0,0472; \quad (c_p - c) \delta = 0,07197;$$

E. Wiedemann:

$$c_{100} = 0,16917; \quad c_p - c = 0,04773; \quad (c_p - c) \delta = 0,07278;$$

nach Regnault:  $\frac{c_{100}}{c_0} = 1,1731$ , E. Wiedemann:  $\frac{c_{100}}{c_0} = 1,1365$ .

Hr. Röntgen erhält aus seinen Versuchen für Kohlensäure bei einer Temperatur von  $19^\circ$  den Werth:

$$k = 1,3052.$$

Aus obigen Versuchen würde sich für dieselbe Temperatur ergeben:

$$k = 1,3071,$$

ein Werth, der von demjenigen des Hrn. Röntgen sich nur innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Unsicherheit unterscheidet.

Da die Ausdehnungsarbeit der Kohlensäure bei  $100^\circ$  jedenfalls kleiner ist als bei  $0^\circ$ , so müsste das Product  $(c_p - c) \delta$  bei  $100^\circ$  kleiner sein als bei  $0^\circ$ . Die vorliegenden Versuche geben dasselbe indess grösser. Es muss demnach entweder der Werth von  $k$  oder der Werth von  $c_p$  zu gross sein. Nimmt man  $k_{100}$  und den Wiedemann'schen Werth von  $c_p$  bei  $0^\circ$  als richtig an, so würde sich für  $c_{100}$  der Werth 0,1641 und für die specifische Wärme bei constantem Druck 0,21044 ergeben, wobei vorausgesetzt ist, dass die zur Ausdehnung bei  $100^\circ$  verwandte Arbeit gleich der bei  $0^\circ$  ist. Die specifische Wärme bei constantem Volumen würde dann von  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  nur um  $10\%$  wachsen.

Stickoxydul.

8. Das Gas wurde durch Erhitzung von reinem salpetersauern Ammoniak entwickelt; um die Abwesenheit von Stickoxyd und damit von Stickstoff zu erkennen, wurde

das Gas durch eine Waschflasche von Eisenvitriollösung geführt.

Fünf Versuchsreihen mit drei verschiedenen Präparaten lieferten folgende Werthe:

$$L_0 = 50,98, 50,97, 51,36, 51,36, 51,01; \text{ Mittel: } 51,13.$$

Damit wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im trockenen Stickoxydul bei  $0^\circ$ :

$$2 L_0 N = 259,636.$$

Die theoretische Dichtigkeit des Stickoxyduls ist gleich derjenigen der Kohlensäure, gleich 1,5241; in den Lehrbüchern der Chemie wird als experimentell bestimmter Werth, ohne Angabe der Quelle, 1,527 angegeben. Ich nehme, wie es gewöhnlich geschieht, den theoretischen Werth zur Bestimmung von  $k_0$ . Damit wird:

$$k_0 = 1,3106.$$

Nach Hrn. E. Wiedemann ist für  $0^\circ$ :

$$c_p = 0,1983; c = 0,1513; c_p - c = 0,0470; (c_p - c) \delta = 0,07162.$$

Für die Siedetemperatur ergab sich:

$$T = 99,78, L_T = 58,86; \text{ daraus: } 1 + 100\beta = 1,3259.$$

$$99,97, \quad 59,29; \quad \text{,,} \quad 1,3446.$$

$$100,05, \quad 58,88; \quad \text{,,} \quad 1,3259.$$

$$99,92, \quad 58,88; \quad \text{,,} \quad 1,3264.$$

$$\text{Mittel: } 1,3307.$$

Für Stickoxydul ist nach Jolly:

$$1 + 100\alpha = 1,37067,$$

somit:

$$1 + 100\gamma = 0,97084; 100\gamma = 0,02916; k_{100} = 1,27238.$$

Nach Hrn. E. Wiedemann ist  $c_p$  bei  $100^\circ$  gleich 0,2212,

$$c_{100} = 0,17384; c_p - c = 0,04736; (c_p - c) \delta = 0,07198;$$

$$\frac{c_{100}}{c_0} = 1,1490.$$

Auch hier zeigt sich, wenn auch in geringerem Grade, dasselbe wie bei der Kohlensäure, so dass auch hier entweder  $k_{100}$  oder  $c_p$  ein klein wenig zu gross ist.

## Aethylen.

9. Das Aethylen wurde in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen von Alkohol und Schwefelsäure dargestellt und in gewöhnlicher Weise gewaschen. Dasselbe wurde in drei verschiedenen Präparaten untersucht, zu welchen jedesmal ein anderer als ganz rein bezeichneter Alkohol verwandt wurde, da sich die Werthe von  $k$  gegenüber dem von Hrn. E. Wiedemann gegebenen Werthe der specifischen Wärme bei constantem Drucke auffallend klein fanden. Für die Länge der stehenden Wellen ergab sich bei  $0^\circ$ :

Präparat I	62,10	Präparat II	62,36	Präparat III	62,05
	62,27		62,33		62,05
	62,26	Mittel:	62,34	Mittel:	62,05
	62,27				
Mittel:	62,22				

Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen: 62,21.

Das specifische Gewicht  $\delta$  bezogen auf Luft ist von Saussure zu 0,9784 bestimmt worden nach Graham-Otto's Lehrbuch.

Die Schallgeschwindigkeiten im trockenen Aethylen bei  $0^\circ$  ergeben sich danach in den verschiedenen Präparaten in I zu: 315,953; in II zu: 316,562; in III zu: 315,115.  
Mittel: 315,902.

Die Werthe von  $k_0$  werden darnach für die verschiedenen Präparate:

I  $k_0 = 1,24605$ ; II 1,25075; III 1,23938. Mittel: 1,24548.

Hr. E. Wiedemann gibt als specifische Wärme des Aethylens bei  $0^\circ$  für constanten Druck:

$$c_p = 0,3364,$$

es wird somit:

I  $c_0 = 0,26997$ ;  $c_p - c = 0,06643$ ;  $(c_p - c) \delta = 0,06499$ .  
 II  $c_0 = 0,26896$ ;  $c_p - c = 0,06744$ ;  $(c_p - c) \delta = 0,06589$ .  
 III  $c_0 = 0,27142$ ;  $c_p - c = 0,06498$ ;  $(c_p - c) \delta = 0,06357$ .  
 Mittel:  $c_0 = 0,27007$ ;  $c_p - c = 0,06633$ ;  $(c_p - c) \delta = 0,06489$ .



Die Producte  $(c_p - c) \delta$  zeigen, dass nach den vorliegenden Zahlen die Ausdehnungsarbeit des Aethylens kleiner wäre, als die der Luft, es muss deshalb entweder  $k_0$  oder  $c_p$  zu klein sein. Da nun eine etwaige Verunreinigung mit Luft die Werthe von  $k_0$  vergrössern müsste, da ferner bei der Darstellung des Aethylens wohl nicht ein Gas grösserer Dichte entstehen kann, so würde zu schliessen sein, dass die specifische Wärme des Aethylens bei  $0^\circ$  etwas zu klein gefunden ist. Setzt man  $(c_p - c) \delta = 0,06849$  gleich dem für Luft gefundenen Werthe, so würde sich mit dem Mittel von  $k_0$  ergeben:

$$c_p = 0,35519,$$

ein Werth, der etwa 6 Procent grösser wäre, als der von Hrn. E. Wiedemann gefundene.

Für  $L_T$  fand sich:

Präparat:

I	$T = 99,69,$	$L_T = 70,93;$	daraus: $1 + 100\beta = 1,30053.$
	99,55,	70,75;	„ 1,29435.
	99,32,	70,87;	„ 1,29944.
	98,96,	71,07;	„ 1,30790.
	98,84,	71,31;	„ 1,31718.
II	96,79,	71,48;	„ 1,31516.
	99,79,	71,43;	„ 1,31345.
III	99,07,	70,77;	„ 1,30362.
	99,47,	70,78;	„ 1,30270.

Mittel: 1,30604.

Der Ausdehnungscoëfficient des Aethylens ist nicht bekannt; da indess nach Faraday seine Compressibilität etwas geringer ist, als die der Kohlensäure, so wird man für  $\alpha$  auch einen etwas kleineren Werth zu setzen haben; ich setze:

$$1 + 100\alpha = 1,3705,$$

dann wird:

$$1 + 100\gamma = 0,95296; \quad 100\gamma = -0,04704.$$

Mit dem mittleren Werthe von  $k_0$  wird dann:

$$k_{100} = 1,1870.$$

Nach Hrn. E. Wiedemann ist bei  $100^{\circ}$ :

$$\begin{aligned} c_p &= 0,4189; \\ c_{100} &= 0,35366; \quad c_p - c_{100} = 0,06524; \quad (c_p - c) \delta = 0,06367; \\ \frac{c_{100}}{c_0} &= 1,3095. \end{aligned}$$

Auch hier scheint  $c_p$  oder  $k_{100}$  etwas zu klein. Würde man den grössten der beobachteten Werthe von  $100\beta$  verwenden, dann würde  $k_{100} = 1,1969$ ,  $c_{100} = 0,3507$  und  $c_p - c = 0,0682$ . Dieser Werth würde annähernd dieselbe Ausdehnungsarbeit wie bei Luft geben.

#### Ammoniak.

10. Das Ammoniak wurde durch Erhitzen einer gesättigten Ammoniaklösung in einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium entwickelt; zwischen der Klangröhre und dem Entbindungsgefäss waren eine 0,75 m lange mit ungelöschtem Kalk und eine ebenso lange mit Kalihydrat gefüllte Röhre eingeschaltet.

Es fand sich bei zwei Füllungen der Röhre:

$$L_0 = 81,83, \quad 81,81, \quad \text{Mittel: } 81,82,$$

$$\text{Geschwindigkeit des Schalles: } 2LN = 415,990.$$

Nach Arago und Biot ist die Dichtigkeit  $\delta$  des Ammoniaks gleich  $0,5967^1$ ). Somit:

$$k_0 = 1,3172.$$

Nach Hrn. E. Wiedemann ist:

$$\begin{aligned} c_p &= 0,5009; \\ c_0 &= 0,38026; \quad c_p - c = 0,12064; \quad (c_p - c) \delta = 0,07198. \end{aligned}$$

Für die Siedetemperatur ist für:

$$\begin{array}{llll} T = 100,06, & L_T = 94,90; & \text{daraus: } 1 + 100\beta = & 1,3456. \\ 99,80, & 94,73; & „ & 1,3412. \\ 99,58, & 94,87; & „ & 1,3458. \\ 99,63, & 94,73; & „ & 1,3418. \\ & & \text{Mittel: } & 1,3436. \end{array}$$

1) Man sehe Wüllner's Experimentalphysik III. 3. Aufl. p. 127.

Der Ausdehnungscoëfficient des Ammoniaks ist nicht bestimmt; da die Abweichung desselben vom Mariotte'schen Gesetze annähernd gleich derjenigen der schwefligen Säure ist, habe ich den Ausdehnungscoëfficienten der schwefligen Säure für denselben eingesetzt, und zwar nach der Bestimmung von Magnus:

$$1 + 100 \alpha = 1,3859,$$

$$1 + 100 \gamma = 0,96948, \quad 100 \gamma = -0,03052,$$

$$k_{100} = 1,2770.$$

Nach Hrn. E. Wiedemann ist:

$$c_p = 0,5317,$$

$$c_{100} = 0,41635, \quad c_p - c = 0,11535, \quad (c_p - c) \delta = 0,06789,$$

$$\frac{c_{100}}{c_0} = 1,0946.$$

11. Die vorliegenden Versuche zeigen, dass das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen, wie es voraussehen war, sich mit der Temperatur ändert. Für die Gase, welche eine mit der Temperatur sich nicht ändernde specifische Wärme bei constantem Drucke haben, ist die Aenderung etwa von derselben Ordnung wie die Aenderung der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetze. Dem entspricht auch, dass die Aenderung bei dem Kohlenoxyd ein wenig grösser ist, als bei der Luft.

Bei den Gasen, deren specifische Wärme mit der Temperatur sich ändert, ändert sich das Verhältniss der specifischen Wärmen in höherem Grade, und zwar annähernd so, dass die Differenz der specifischen Wärmen bei 0° und 100° constant ist. Die ganze Zunahme, welche die specifische Wärme mit wachsender Temperatur erfährt, kommt also auf die specifische Wärme bei constantem Volumen, also auf die Arbeit im Molecül.

12. Wie im §. 1 erwähnt ist, wurde ich zu diesen Versuchen veranlasst, um zu untersuchen ob nicht die Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen Werthen der Wärmeleitung der Gase ihren Grund darin haben, dass man bei der Vergleichung von Theorie und

Erfahrung Werthe zusammengestellt habe, die nicht vergleichbar sind. Ich stelle deshalb in Folgendem zunächst die Reibungscoëfficienten nach Hrn. v. Obermaier und die specifischen Wärmen bei constantem Volumen für 0° und 100° zusammen:

	$\eta_0$	$\eta_{100}$	$c_0$	$c_{100}$
Luft . . . .	0,000 1678	0,000 2136	0,16902	0,16930
Kohlenoxyd .	1625	2047	0,17289	0,17395
Kohlensäure .	1383	1859	0,14886 (w.)	0,16730 (Regnault)
Stickoxydul .	1353	1815	0,15130	0,17384
Aethylen . .	922	1244	0,27007	0,35366
Ammoniak . .	—	—	0,38026	0,41635

Hr. Winkelmann<sup>1)</sup> hat die Wärmeleitungsfähigkeit der ersten 5 Gase für eine Temperatur von 5°—8° und ausserdem die Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit mit der Temperatur bestimmt. Folgende Tabelle stellt die Werthe, nach der Formel des Hrn. O. E. Meyer berechnet, mit den aus den Beobachtungen des Hrn. Winkelmann sich ergebenden zusammen:

Gase.	Leitungsfähigkeit				$\frac{K_{100}}{K_0}$	
	bei 0°, $K_0$		bei 100°, $K_{100}$		$\frac{K_{100}}{K_0}$	
	berechnet.	beobachtet.	berechnet.	beobachtet.	berechn.	beob.
Luft . . . . .	0,0000 434	0,0000 513	0,0000 553	0,0000 653	1,2747	1,2770
Kohlenoxyd .	430	499	545	—	1,2674	—
Kohlensäure .	315	305	476	466	1,5106	1,5300
Stickoxydul .	313	350	483	506	1,5413	1,4468
Aethylen . . .	381	395	673	636	1,7668	1,6110
Ammoniak . .	—	458	—	709	—	1,5475

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Versuchen ist gerade bei den mehratomigen Gasen, von denen die nöthigen Beobachtungen vorliegen, eine so vortreffliche, wie es bei vorausgesetzter voller Gültigkeit der Theorie nur erwartet werden kann, wenn man bedenkt, wie viele verschiedene und verschiedenartige Beobachtungen nöthig sind, um die berechneten Werthe zu erhalten. Die grösste Abweichung zwischen Theorie

1) Pogg. Ann. CLVI., CLVII., CLVIII.

und Beobachtung ist bei Luft vorhanden, welche indess beträchtlich kleiner wird, wenn man den Werth des Reibungscoëfficienten  $\eta_0$  nach Hrn. O. E. Meyer<sup>1)</sup> gleich 0,000 180 setzt; dann wird die berechnete Wärmeleitungsfähigkeit 0,0000 469, mit der dann der von den Herren Kundt und Warburg<sup>2)</sup> gefundene Werth für die Leitungsfähigkeit sehr nahe übereinstimmt.

Aachen, den 7. Mai 1878.

---

**II. Ueber die Beziehung der durch Diffusion geleisteten Arbeit zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie; von R. Clausius.**

---

Hr. Tolver Preston hat in „Nature“ Vol. 17 p. 202 (Januar 1878) ein Verfahren angegeben, mittelst dessen man durch Diffusion von Gasen mechanische Arbeit gewinnen kann. Die von ihm angestellten Betrachtungen sind sehr sinnreich und in theoretischer Beziehung durch die Schlüsse, zu welchen sie Gelegenheit geben, interessant; nur in einem Punkte glaube ich eine abweichende Ansicht äussern zu müssen. Hr. Preston meint nämlich, dass das Resultat seines Verfahrens dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widerspreche, und hiermit kann ich nicht übereinstimmen.

Das Wesentliche seines Verfahrens ist Folgendes. Er denkt sich einen Cylinder, welcher durch einen beweglichen Stempel in zwei Abtheilungen getheilt wird. Der Stempel soll aus einem porösen Stoffe, wie etwa Pfeifenthon oder Graphit, bestehen. In den beiden Abtheilungen des Cylinders sollen sich zwei verschiedene Gase befinden, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff.

---

1) Kinetische Gastheorie p. 193 ist  $\eta = 0,000\ 190$  für  $20^0$  gesetzt.

2) Pogg. Ann. CLVI. p. 177 ff.

Wenn nun beide Gase anfangs gleichen Druck haben, so tritt darin durch die Diffusion bald eine Aenderung ein. Der Wasserstoff dringt durch den porösen Stempel schneller hindurch, als der Sauerstoff, und es nimmt daher die vorhandene Gasmenge an der Wasserstoffseite ab und an der Sauerstoffseite zu. Dadurch entsteht eine Druckverminderung an der Wasserstoffseite und eine Druckvermehrung an der Sauerstoffseite, so dass der Stempel mit einer gewissen Kraft in Bewegung gesetzt und eine mechanische Arbeit geleistet werden kann, welche sich äusserlich nutzbar machen lässt. Zugleich wird bei der Bewegung des Stempels das Gas an der Seite, wo es sich ausdehnt, kälter, und an der Seite, wo es zusammengedrückt wird, wärmer, und es geht somit Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper über.

Diese beiden Umstände nun, dass in dem Processe, ohne eine ursprünglich vorhandene Temperaturdifferenz, Arbeit aus Wärme gewonnen wird, und dass dabei noch Wärme aus der kälteren Abtheilung in die wärmere übergeht, betrachtet Hr. Preston als dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widersprechend.

Diesem Schlusse kann ich nicht zustimmen. Wenn die Verwandlung von Wärme in Arbeit und der Wärmeübergang aus dem kälteren in den wärmeren Körper so stattgefunden hätte, dass dabei der veränderliche Stoff am Schlusse der Operation sich wieder in seinem ursprünglichen Zustande befände, und dass man es daher mit einem Kreisprocesse zu thun hätte, so würde darin allerdings ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie liegen. So verhält sich die Sache aber nicht. Als veränderlichen Stoff haben wir in dem Processe die beiden Gase. Diese sind am Anfange ungemischt und am Schlusse gemischt, und es ist also eine wesentliche Aenderung mit ihnen eingetreten, welche als Compensation der Verwandlung von Wärme in Arbeit und des Wärmeüberganges aus einem kälteren in einen wärmeren Körper angesehen

werden kann. Da die Gase durch die Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen, sich zu mischen suchen, und zwar in der Weise, dass die Mischung um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur ist, so haben wir es hier mit einer Wirkung der Wärme zu thun, welche der Ausdehnung eines Gases durch die Wärme zu vergleichen ist, und wir haben daher den gemischten Gasen eine grössere Disgregation zuzuschreiben, als den ungemischten. Da nun die Vermehrung der Disgregation eine positive Verwandlung ist, so kann sie die Verwandlung aus Wärme in Arbeit und den Uebergang von Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, welche beide negative Verwandlungen sind, compensiren.

Man sieht also, dass der vorliegende Fall zwar gewisse Eigenthümlichkeiten hat, durch welche er sich äusserlich von anderen Fällen unterscheidet, dass er aber in den wesentlichen Punkten, um welche es sich in der mechanischen Wärmetheorie handelt, ganz mit den gewöhnlich behandelten Fällen übereinstimmt, und nichts enthält, was mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie im Widerspruche stände.

Bonn, im Mai 1878.

---

### III. *Ueber die Energie der Wechselwirkung; von Wilhelm Weber.*

(Auszug des Hrn. Verfassers aus der Abhandlung über Electrodynamische Massbestimmungen im XVIII. Bde. der K. S. Gesellsch. d. Wissenschaft.)

---

#### 1. Leitfaden der experimentellen Forschung in der Electrodynamik.

Nach der durch die allgemeinen Bewegungsgesetze der Körper gewonnenen Grundlage blieben in der Physik wesentlich nur die Gesetze der Wechselwirkungen der Körper zu erforschen übrig; denn ohne Wechselwirkungen würden alle Körper im Zustande der Ruhe

oder Bewegung, in dem sie sich befinden, immer verharren. Alle Veränderungen dieser Zustände und alle davon abhängigen Erscheinungen sind daher Folgen ihrer Wechselwirkungen.

Solche Wechselwirkungen üben nun aber die Körper sowohl in Berührung mit einander, als auch aus der Ferne aus, und es ergab sich leicht, dass mit der Erforschung der letzteren begonnen werden müsse, um einen Leitfaden zur Erforschung der ersteren zu gewinnen, welcher besonders nöthig wird, wenn die räumlichen Verhältnisse der Körper sich der directen Beobachtung entziehen, wie es bei den Wechselwirkungen sich berührender Körper der Fall ist. Auch ist dies wirklich geschehen, indem mit der Erforschung der Wechselwirkungen der Weltkörper, d. i. mit den Gravitationswirkungen begonnen wurde.

An dieses erste Gebiet erfolgreicher Erforschung der Wechselwirkungen der Körper, nämlich der Gravitationswirkungen, hat sich sodann zunächst die Erforschung der electricen und magnetischen Wechselwirkungen angeschlossen, weil ausser den Gravitationswirkungen diese Wirkungen die einzigen waren, welche von einem Körper auf den andern aus messbarer Entfernung ausgeübt wurden und selbst durch Messung bestimmbar waren.

Lange Zeit hat nun fast allen theoretischen Untersuchungen über Electricität und Magnetismus, insbesondere denen von Coulomb und Poisson, die Newton'sche Gravitationslehre als Leitfaden zu Grunde gelegen, bis endlich in Folge von Oersted's und Ampère's Entdeckungen in der Aequivalenz geschlossener Ströme und Magnete ein ganz neuer Leitfaden gewonnen wurde, welcher erstens auf die Zurückführung aller magnetischen Wirkungen auf electriche Stromwirkungen leitete, und zweitens zur Aufstellung eines Grundgesetzes der Wechselwirkung je zweier Stromelemente führte.



Als ein dritter Leitfaden hat sodann die allgemeine Idee von der Zurückführung der Wechselwirkung aller Körper untereinander auf blosse Wechselwirkungen je zweier gedient, wonach also auch die Wechselwirkungen von Stromelementen auf blosse Wechselwirkungen je zweier electricischer Theilchen zurückführbar sein sollten. Diese Idee konnte im allgemeinen, ganz abgesehen davon, dass das Gegentheil (nämlich Wechselwirkungen dreier oder mehrerer Körper, die nicht auf Wechselwirkungen je zweier zurückführbar wären) zu unendlichen Verwickelungen führen würde, erfahrungsmässig schon in weitem Kreise als fest begründet und bestätigt angesehen werden.

Die bei Wechselwirkung zweier Stromelemente wesentlich in Betracht kommenden Körpertheilchen waren nun ein positiv und ein negativ electricisches Theilchen in jedem Stromelemente, zwischen denen 4 von einander unabhängige Wechselwirkungen je zweier Theilchen unterschieden werden konnten. Zur Bestimmung dieser 4 Wechselwirkungen bot sich das Coulomb-Poisson'sche (dem Gravitationsgesetze nachgebildete) Grundgesetz dar, welches sich im ganzen Gebiete der Electrostatik bewährt hatte; die hiernach bestimmten 4 Wechselwirkungen ergeben aber keine Gesamtwirkung, sondern alle einzelnen Wirkungen heben einander vollkommen auf, wonach also das Ampère'sche Grundgesetz der Fernwirkungen electricischer Stromelemente nicht zurückführbar war auf das Coulomb-Poisson'sche Grundgesetz der Wechselwirkung je zweier electricischen Theilchen.

Das Coulomb-Poisson'sche Grundgesetz der Wechselwirkung je zweier electricischen Theilchen war aber nur für je zwei in relativer Ruhe befindliche Theilchen aufgestellt worden, oder konnte wenigstens nur für solche Theilchen als erfahrungsmässig begründet gelten. Die 4 electricischen Theilchen in zwei Stromelementen bilden dagegen 4 Paare von Theilchen, die nicht in relativer Ruhe, sondern in relativer Bewegung sich befinden,

und es lag daher die Vermuthung sehr nahe, dass das Coulomb-Poisson'sche Grundgesetz der Wechselwirkung je zweier electricischer Theilchen, wenn diese Theilchen in relativer Bewegung sich befinden, noch einer Correction bedürfe, welche mit  $x$  bezeichnet werden möge. Unterscheidet man dann die Correctionen der obigen 4 Wechselwirkungen voneinander der Reihe nach mit  $x_1, x_2, x_3, x_4$ , so müsste die Summe derselben von Null verschieden und der durch Ampère's Gesetz bestimmten Kraft gleich sein.

Auf diese Weise wurde nun gefunden, dass, — wenn man zwei beliebige electricische Theilchen nach absolutem Maasse mit  $e, e'$  und ihre relative Entfernung, Geschwindigkeit und Beschleunigung mit  $r, \frac{dr}{dt}$  und  $\frac{d^2r}{dt^2}$  bezeichnet, und diese Werthe für die 4 in zwei Stromelementen betrachteten Paare durch die Indices 1, 2, 3, 4 unterscheidet, — die durch das Ampère'sche Gesetz bestimmte Abstossungskraft zweier Stromelemente, nämlich:

$$\frac{\alpha \alpha' i i'}{r r} (3 \cos \Theta \cos \Theta' - 2 \cos \epsilon),$$

(wo  $\alpha, \alpha'$  die Längen,  $i, i'$  die Stromintensitäten der beiden Stromelemente,  $r$  ihre Entfernung von einander,  $\Theta, \Theta'$  die Winkel, welche  $\alpha$  und  $\alpha'$  mit  $r$  bilden, und  $\epsilon$  den Winkel bezeichnet, den  $\alpha$  und  $\alpha'$  miteinander bilden), durch die Summe:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4$$

wirklich dargestellt werde, wenn:

$$x = \frac{1}{c c} \cdot \frac{e e'}{r r} \left( 2 r \frac{d^2 r}{dt^2} - \frac{dr^2}{dt^2} \right)$$

gesetzt wird, worin  $c$  eine bestimmte Constante bezeichnet, nämlich diejenige relative Geschwindigkeit zweier electricischer Theilchen, bei welcher, während sie unverändert bleibt, keine Wechselwirkung stattfindet.

Um dies zu beweisen ist nur erforderlich, die auf die Stromelemente sich beziehenden Grössen  $\alpha, \alpha', i, i'$  und

die Winkel  $\theta$ ,  $\theta'$  und  $\varepsilon$  durch die Grössenwerthe von  $e$ ,  $e'$ ,  $r$ ,  $\frac{dr}{dt}$ ,  $\frac{d^2r}{dt^2}$ , bezogen auf die 4 einzelnen Theilchenpaare, auszudrücken.

Diese Correction ist also der durch das Coulomb-Poisson'sche Grundgesetz bestimmten Abstossungskraft noch hinzuzufügen, wenn es für electriche Theilchenpaare nicht bloss in relativer Ruhe, sondern auch bei solchen Bewegungen gelten soll, die in Stromelementen stattfinden, für welche das Ampère'sche Gesetz gilt.

Es leuchtet aber ein, dass jene 4 electriche Theilchen auch noch in mannichfaltige andere relative Bewegungen gebracht werden können, als diejenigen, welche in zwei Stromelementen, für welche das Ampère'sche Gesetz gilt, stattfinden. Es lassen sich nämlich leicht Einrichtungen treffen, wonach die beiden in einem Stromelemente befindlichen Theilchen positiver und negativer Electricität, statt sich mit gleicher und constanter Geschwindigkeit in entgegengesetzten Richtungen zu bewegen (wie Ampère voraussetzt), sich entweder mit gleicher aber veränderlicher Geschwindigkeit in entgegengesetzten Richtungen, oder mit ungleicher Geschwindigkeit in Richtungen bewegen, die einen beliebigen Winkel miteinander bilden. Alle diese verschiedenen Fälle lassen sich leicht darstellen, theils indem man den im einen Leiter vorhandenen Strom, durch Oeffnen und Schliessen der Stromkette, bald verschwinden bald wieder entstehen lässt, theils indem man den im Leiter entgegengesetzt strömenden Electricitäten noch eine gemeinsame Bewegung mit ihrem Leiter ertheilt.

Gilt nun das corrigirte Coulomb-Poisson'sche Gesetz wirklich allgemein von zwei electriche Theilchen nicht blos in relativer Ruhe, oder wenn sie constanten Strömen in ruhenden Leitern angehören, sondern auch bei allen ihren andern Bewegungen, so muss daraus die Wirkung von Stromelementen, wie von einzelnen Theilchen, auch in den soeben angeführten, wie überhaupt in allen

Fällen, wo das Ampère'sche Gesetz nicht gilt (die lange Zeit unbeachtet und unbeobachtet geblieben waren), vorausgesetzt und vorausbestimmt werden können, was zur Prüfung und Bestätigung der allgemeinen Gültigkeit jenes Gesetzes dient. Es sind auf diese Weise wirklich alle Gesetze der Voltainduction, in vollkommener Uebereinstimmung mit den von Faraday entdeckten Erscheinungen, gefunden und durch die mannichfaltigsten Beobachtungen und Messungen allseitig bestätigt worden.

An dieses allgemeine Grundgesetz der Wechselwirkung zweier electrischer Theilchen lassen sich nun noch weitere Betrachtungen über das Wesen der Wechselwirkung knüpfen.

Bei allen Veränderungen in der Körperwelt bleiben die Massen der Körper immer unverändert, und auch die lebendigen Kräfte der Körper würden, wenn keine Wechselwirkung stattfände, dem Trägheitsgesetze gemäss, unverändert bleiben. Wechselwirkungen ergeben sich demnach als Grund aller Veränderungen lebendiger Kräfte, und es liegt daher die Frage sehr nahe, ob nicht ebenso umgekehrt der Grund aller Veränderungen der Wechselwirkungen in den lebendigen Kräften zu suchen sei, sodass Verstärkung der Wechselwirkung nur gewonnen werde, wenn lebendige Kraft verloren geht, und dass umgekehrt lebendige Kraft nur gewonnen werde, wenn die Wechselwirkung eine Verminderung erleidet. Wechselwirkung der Körper wäre dann das Aequivalent für die verloren gegangene lebendige Kraft, und lebendige Kraft das Aequivalent für verloren gegangene Wechselwirkung, wodurch die Grössenwerthe der Wechselwirkungen und lebendigen Kräfte in bestimmte Abhängigkeit voneinander gebracht würden.

Das oben angeführte allgemeine Grundgesetz der electrischen Wirkung entspricht dieser Vorstellung dadurch, dass von ihm die Abhängigkeit der aus der Wechselwirkung resultirenden Kraft von der lebendigen Kraft der Körper festgestellt wird, im Gegensatz zum Coulomb-

Poisson'schen Gesetze, nach welchem eine solche Abhängigkeit nicht stattfindet.

Wird nun die Grösse der Wechselwirkung zweier Theilchen ihre Wechselwirkungsenergie, und ebenso die Grösse der relativen lebendigen Kraft zweier Theilchen ihre Bewegungsenergie genannt, so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass bei Zunahme der einen Energie und gleichzeitiger Abnahme der anderen der Gewinn an einer Energie auch quantitativ einen Ersatz für den Verlust an der anderen Energie gewähre, was die Homogenität beider Energiegrössen voraussetzt, und so viel heisst, als dass ihre Summe constant sei. Bezeichnet man also mit  $Q$  die relative lebendige Kraft zweier Theilchen, und mit  $P$  die Energie ihrer Wechselwirkung; so würde hiernach:

$$P + Q = a$$

zu setzen sein, wo  $a$  eine jedem Theilchenpaare zukommende Constante wäre, ebenso wie die Masse eine jedem einzelnen Theilchen zukommende Constante ist.

Es würde dadurch bestimmt werden, was in der Wechselwirkung zweier Theilchen durch gegenseitige Bewegung geändert wird, wodurch ein Fundament für Ableitung der dynamischen aus den statischen Gesetzen gewonnen würde.

Die constante Energiesumme  $a$  wäre zugleich der Grenzwert, welcher von der Energie  $P$  nicht überschritten werden könnte, weil nämlich die Energie  $Q$  (d. i. die lebendige Kraft der Theilchen) keinen kleineren Werth als Null haben kann.

Die hier ausgesprochene Vermuthung hat nun mancherlei Modificationen erlitten, und hat demgemäss verschiedenen Ausdruck in den versuchsweise gegebenen Aussprüchen von dem Princip der Erhaltung der Energie gefunden, welches der Leitfaden vieler Forschungen in neuester Zeit, vorzüglich im Gebiete der Wärmelehre und Electricitätslehre, geworden ist. Bei der Wichtigkeit und Bedeutung, die dieser neue Leitfaden

gewonnen, verdienen einige Verschiedenheiten der Ansichten und Meinungen, die dabei hervorgetreten sind, besondere Beachtung.

Der oben versuchsweise gegebene Ausspruch vom Princip der Erhaltung der Energie ist nämlich wesentlich verschieden, und könnte leicht im Widerspruch zu stehen scheinen (was näher betrachtet nicht der Fall ist) mit dem Ausspruch des „gewöhnlichen Principes der Energie“, von welchem C. Neumann im XI. Bande der Mathematischen Annalen p. 320 sagt: „Dieses Princip verlangt, dass für jedes materielle System eine Energiefunction existire, d. i. eine vom augenblicklichen Zustande des Systems abhängende Function, welche die Eigenschaft hat, in jedem Zeitraum um ebenso viel anzuwachsen, als die dem Systeme während dieses Zeitraums von aussen zugeführte Arbeit beträgt. Zugleich erkennen wir, dass diese Energiefunction (welche man kurzweg die Energie des Systems zu nennen pflegt) bei Zugrundelegung des Weber'schen Gesetzes [womit Neumann das oben angeführte corrigirte Coulomb-Poisson'sche Gesetz bezeichnet] durch die Summe von lebendiger Kraft und Potential dargestellt ist . . . . . Helmholtz indessen nimmt dieser Frage gegenüber eine etwas andere Stellung ein . . . . . nämlich in dem Aufsätze (Monatsber. d. Berl. Acad. 18. April 1872) heisst es:

„Man hat sich bei den Untersuchungen darüber, ob das Gesetz der Erhaltung der Energie für gewisse Naturprocesse gültig sei oder nicht, meist damit begnügt, zu untersuchen, ob, wenn ich das analytische Resultat praktisch ausdrücken darf, ein immer wiederholter Cirkelprocess in das Unendliche Arbeit erzeugen oder zerstören kann. — In diesem Sinne nun verletzt die Weber'sche Annahme das Gesetz der Erhaltung der Energie nicht; aber sie thut es in einem anderen Sinne — — —“

„Der nun folgende Einwand“, fährt Neumann weiter fort, „betrifft indessen nicht mehr das gewöhnliche Princip der Energie, sondern ein vollkommen neues, hier zum

ersten Mal ausgesprochenes Princip. Während nämlich das gewöhnliche Princip der Energie für jedes materielle System die Existenz einer Energiefunction, d. i. die Existenz einer Function verlangt, welche die Eigenschaft hat, in jedem Zeitraume um ebenso viel anzuwachsen, als die dem System während dieses Zeitraums zugeführte Arbeit beträgt, — verlangt jenes neue Princip nicht allein die Existenz einer solchen Function, sondern zugleich eine gewisse specielle Beschaffenheit derselben, indem es behauptet, der kinetische Theil dieser Function (derjenige Theil derselben, welcher von der Geschwindigkeit abhängt) müsse stets positiv sein.“

Neumann fügt in einer Note noch folgende Bemerkung hinzu: „Es unterliegt keinem Zweifel, dass die physikalischen Principien einer festen Formulirung unfähig, mithin ihrer Natur nach dehnbar und biegsam sind. Das Princip der lebendigen Kraft hat sich allmählich zum Princip der Energie ausgedehnt und ist möglicherweise einer noch weiteren Ausdehnung fähig. — Demgemäss ist es a priori keineswegs unmöglich, dass dieses Princip der Energie sich allmählich zu jenem neuen Helmholtz'schen Princip erweitere. Nur scheint es mir zweckmässig, vorläufig wenigstens, die beiden Principien mit verschiedenen Namen zu bezeichnen.“

Diese letzte Bemerkung gilt nun nicht blos von dem neuen Helmholtz'schen Princip, sondern auch von dem oben aufgestellten, welches ebenfalls von dem gewöhnlichen abweicht, weshalb zu seiner besseren Unterscheidung schon bisher der Name des Princip der Erhaltung der Energie gebraucht worden ist, weil darnach die ganze Energie, nämlich die der Bewegung und der Wechselwirkung in Summa wirklich unverändert erhalten wird, während nach dem gewöhnlichen Energieprincip blos eine Energiefunction existirt, deren Grösse keineswegs unverändert erhalten wird, sondern die Eigenschaft hat, in jedem Zeitraume um ebenso viel anzuwachsen, als die dem Systeme während dieses Zeitraums von aussen zugeführte

Arbeit beträgt. Nur in zwei besonderen Fällen kann das gewöhnliche Princip ebenfalls als ein Princip der Erhaltung der Energie betrachtet werden, nämlich in dem Falle, wo das betrachtete materielle System alle Körper in der Welt umfasst, und ferner in dem Falle, wo das betrachtete System als vollkommen isolirt anzusehen ist, weil es nämlich in diesen beiden Fällen gar keine äusseren Einwirkungen gibt.

Dass nun aber bei dieser Verschiedenheit doch kein Widerspruch stattfindet zwischen obigem Principe der Erhaltung der Energie und dem gewöhnlichen Energieprincip, wie es von Neumann definirt worden ist, muss bewiesen werden, wozu es, wie man leicht sieht, nur der Nachweisung bedarf, dass die Energie der Wechselwirkung  $P$  in jedem Zeitraum um ebenso viel wachse, als für diesen Zeitraum die Differenz des Wachsthums des Potentials  $V$ , und der dem Theilchenpaare von aussen zugeführten Arbeit  $S$  beträgt, d. h. dass  $dP = dV - dS$  sei, was mit Zuziehung der durch das Princip der Erhaltung der Energie gegebenen Gleichung, nämlich  $P + Q = a$ , wo  $a$  eine Constante bezeichnet, zum gewöhnlichen Energieprincip führt, nämlich:

$$d(Q + V) = dS,$$

wo  $(Q + V)$  die Neumann'sche Energiefunctio bezeichnet. — Diesen Beweis zu geben wird unten im 4. Artikel versucht werden.

Das Ziel, welches durch diesen neuen, sowohl von dem gewöhnlichen als auch von dem von Helmholtz aufgestellten verschiedenen Ausspruch des Energieprincips erreicht werden soll, besteht aber wesentlich darin,

ein Princip zu gewinnen, wodurch bestimmt werde, was in der Wechselwirkung der Körper durch ihre Bewegung verändert wird.

Wechselwirkung findet nur zwischen je zwei Körpern statt und erleidet nur durch die relative lebendige Kraft ihrer Bewegung eine Veränderung. Dies vorausgesetzt, und ferner vorausgesetzt, dass diese Wechselwirkung zweier Körper oder Körpertheilchen eine mit



ihrer relativen lebendigen Kraft homogene Grösse sei welche mit der Grösse dieser Kraft die constante Energiessumme  $a$  bilde; so bedeutet  $a$  offenbar die Grösse der Wechselwirkung der beiden ruhenden Theilchen, d. i. ihre statische Wechselwirkung, und das Princip der Erhaltung der Energie ist dann das Gesetz, wodurch bestimmt wird, dass diese statische Wechselwirkung infolge irgend einer durch die lebendige Kraft  $Q$  ihrer Grösse nach gegebenen relativen Bewegung um  $Q$  vermindert werde.

Das allgemeine Grundgesetz der electricischen Wirkung würde als solches alsdann durch das Princip der Erhaltung der Energie vollkommen ersetzt und in ein Theorem verwandelt werden, welches aus dem electrostatischen Grundgesetze mittelst des Principes der Erhaltung der Energie abgeleitet und bewiesen würde.

2. Die Energie der Wechselwirkung auf absolutes Mass zurückgeführt.

Es leuchtet ein, dass aus der im vorhergehenden Artikel aufgestellten Gleichung, in welcher versuchsweise das Princip der Erhaltung der Energie ausgesprochen worden ist, nämlich:

$$P + Q = a,$$

die Energie der Bewegung  $Q$  bestimmt werden kann, wenn die Energie der Wechselwirkung  $P$  gegeben ist, und umgekehrt; zugleich leuchtet aber ein, dass der Sinn der Gleichung, als Ausspruch eines Principes, auf der physikalischen Bedeutung beruht, welche mit dem Begriff jeder einzelnen Energie zu verbinden ist, aus welcher die Möglichkeit der Grössenbestimmung jeder Energie unabhängig von der andern einleuchten muss. Für die Bewegungsenergie ist eine solche Bestimmung bekanntlich längst gegeben; es handelt sich daher nur um eine ebensolche Bestimmung für die Energie der Wechselwirkung.

Die Wechselwirkung zweier Theilchen während einer

Entfernungsänderung besteht in Arbeit. Ohne Entfernungsänderung findet zwar Wechselwirkung, aber keine Arbeit statt; doch besitzt das Theilchenpaar stets ein Arbeitsvermögen, d. i. die Eigenschaft, bei Entfernungsänderungen Arbeit leisten zu können. Aus diesem Arbeitsvermögen wird die Wechselwirkung erkannt und seine Grösse gibt den Massstab für die Energie der Wechselwirkung.

Eine Grössenbestimmung des Arbeitsvermögens muss auf Arbeitsmessung gegründet werden. Nun besteht aber Arbeit entweder in Aufhebung entgegengesetzter Arbeit, oder in Erzeugung (resp. Vernichtung) von lebendiger Kraft. Arbeiten, die einander aufheben, entziehen sich directer Messung; dagegen ist Zunahme oder Abnahme der lebendigen Kraft unter geeigneten Verhältnissen ein Gegenstand directer Beobachtung und Messung, worauf in letzter Instanz alle Arbeitsmessung zurückzuführen ist.

Ist hiernach Arbeit bestimmbar aus der messbaren lebendigen Kraft, welche von ihr erzeugt wird, wenn sie von keiner entgegengesetzten Arbeit aufgehoben wird; so genügt für das Arbeitsvermögen eines Theilchenpaares die Bestimmung der Arbeitsgrösse, welche durch Wechselwirkung der Theilchen während einer gewissen noch näher zu bestimmenden Entfernungsänderung geleistet werden würde. Ob diese Arbeitsgrösse positiv oder negativ ist, kommt dabei nicht in Betracht, und es dient daher der absolute Werth<sup>1)</sup> dieser Arbeitsgrösse als Mass des Arbeitsvermögens.

Dagegen muss, nach dem aufgestellten Princip der Erhaltung der Energie, beim Arbeitsvermögen die Ge-

1) Hieraus folgt, dass die Gültigkeit des Principes  $P + Q = a$  beschränkt ist auf die Fälle, wo  $Q$  den Werth von  $a$  nicht überschreitet. Alle lebendigen Kräfte  $Q$  der uns bekannten Körper sind jedoch nur so kleine Bruchtheile von  $a$ , dass höchstwahrscheinlich der Fall  $Q > a$  gar nicht vorkommt. Nach unserer jetzigen Kenntniss würden nämlich dazu zwei Körper mit einer relativen Geschwindigkeit  $> 439450$

Kilometer  
Secunde erforderlich sein.

schwindigkeit  $\frac{dr}{dt}$  in Betracht gezogen werden, mit welcher die Entfernungsänderung erfolgt, weil mit dieser Geschwindigkeit die Bewegungsenergie  $Q$ , und folglich nach dem angeführten Principe auch die Wechselwirkungsenergie  $P$ , sich ändert. Es leuchtet daraus ein, dass die Energie  $P$  d. i. das Arbeitsvermögen eines Theilchenpaares, nur für einen gegebenen Werth der Geschwindigkeit  $\frac{dr}{dt}$  genau bestimmbar ist, und dass dieser Werth während der betreffenden Entfernungsänderung als constant angenommen werden müsse.

Da aber bei constantem Werthe von  $\frac{dr}{dt}$  keine Zunahme oder Abnahme der lebendigen Kraft stattfindet, welche zu directer Arbeitsmessung dienen könnte, so muss zur Bestimmung des Arbeitsvermögens eine indirecte Methode der Arbeitsmessung gesucht werden. Soll nun während einer Entfernungsänderung keine Aenderung der relativen Geschwindigkeit durch Wechselwirkung hervorgebracht werden, so muss die während der Entfernungsänderung durch Wechselwirkung geleistete Arbeit von der durch äussere Einwirkung geleisteten aufgehoben werden, und diese letztere kann, wenn sie aus bekannten Ursachen stammt, z. B. wenn sie von bekannten Gewichten herrührt, welche während der Entfernungsänderung auf die Theilchen wirken, und dadurch genau bestimmt ist, zur indirecten Messung der durch Wechselwirkung geleisteten Arbeit benutzt werden.

Die durch Wechselwirkung der beiden Theilchen  $e$  und  $e'$  während der Entfernungsänderung  $dr$  geleistete Arbeit wird nun ihrem absoluten Werthe nach durch  $\pm \frac{\partial V}{\partial r} dr$ <sup>1)</sup> dargestellt, wo  $V$  das Potential des Theilchenpaares bezeichnet, und das obere oder untere Vor-

---

1) Das Zeichen der partiellen Differentiation ist hier gewählt worden, um auszudrücken, dass bei dieser Differentiation  $\frac{dr}{dt}$  als constant betrachtet werden soll.

zeichen gilt, je nachdem das Product  $ee'$  positiv oder negativ ist. Die während einer grösseren Entfernungsänderung von  $\varrho'$  bis  $\varrho''$  geleistete Arbeit wird auf ähnliche

Weise durch  $\pm \int_{\varrho'}^{\varrho''} \frac{\partial V}{\partial r} dr$  dargestellt. Die Aufgabe, die Energie der Wechselwirkung zweier Theilchen  $e$  und  $e'$  auf absolutes Maass zurückzuführen, d. i. die Bestimmung ihres Arbeitsvermögens nach absolutem Maasse, ist hiernach auf die Bestimmung des Integralwerthes  $\pm \int_{\varrho'}^{\varrho''} \frac{\partial V}{\partial r} dr$  zurückgeführt, worin nur die Integrationsgrenzen  $\varrho$  und  $\varrho''$  noch der näheren Bestimmung bedürfen.

Da unter Arbeitsvermögen der Grössenwerth der durch Wechselwirkung während einer genau zu bestimmenden Entfernungsänderung geleisteten Arbeit verstanden wird, so leuchtet ein, dass die Entfernungsgrößen

$\varrho'$  und  $\varrho''$  im Ausdrücke  $\pm \int_{\varrho'}^{\varrho''} \frac{\partial V}{\partial r} dr$  genau bestimmte und constante Werthe erhalten müssen, woraus folgt, dass diese Grenzen nicht dieselben wie die des Potentials  $\int_{\infty}^r \frac{dV}{dr} dr$  sein können, von denen eine, nämlich  $r$ , variabel ist.

Da es sich ferner um die Bestimmung des ganzen, dem betrachteten Theilchenpaare vermöge der Wechselwirkung seiner Theilchen zukommenden Arbeitsvermögens handelt, so leuchtet ein, dass diese Grenzen möglichst weit auseinander zu rücken sind, so weit als es geschehen kann, ohne dadurch in Widerspruch mit dem Princip der Erhaltung der Energie zu gerathen, nach welchem die dem Theilchenpaare zugehörige Energiesumme eine Constante  $a$  sein soll, welche den Grenzwert der Energie der Wechselwirkung bildet, den letztere nur dann erreichen soll, wenn die Bewegungsenergie Null ist.

Hieraus ergibt sich zunächst die Bestimmung der einen Grenze  $\rho' = \infty$ ; was dagegen die andere Grenze  $\rho''$  betrifft, so darf ihr Werth nicht kleiner sein als derjenige,

für welchen  $\pm \int_{\infty}^{\rho''} \frac{\partial V}{\partial r} dr = a$  für  $\frac{dr}{dt} = 0$  wird. Der hiernach berechnete Werth von  $\rho''$  soll mit  $\rho$  bezeichnet werden.

Zur Grössenbestimmung der mit  $P$  bezeichneten Energie der Wechselwirkung zweier Theilchen  $e$  und  $e'$ , deren Massen mit  $\varepsilon$  und  $\varepsilon'$  bezeichnet worden, und deren Bewegungsenergie  $Q = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2}$  ist, wird dann folgende Gleichung erhalten:

$$P = \pm \int_{\infty}^{\rho} \frac{\partial V}{\partial r} dr,$$

wobei zu beachten ist, dass erstens während der Entfernungänderung ausser der Wechselwirkung eine äussere Einwirkung auf das Theilchenpaar stattfinden soll, durch welche der gegebene Werth von  $\frac{dr}{dt}$  in  $V$  constant erhalten wird; ferner dass das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem das Product  $e e'$  positiv oder negativ ist; und endlich dass  $P = a$  ist für  $Q = 0$ , was zur Bestimmung von  $\rho$  dient.

Diese Formel für  $P$  kann noch auf folgende Weise transformirt werden. Man kann  $P = \pm \int_{\infty}^{\rho} \frac{\partial V}{\partial r} dr$  in zwei Theile zerlegen, nämlich:

$$P = \pm \int_{\infty}^r \frac{dV}{dr} dr \pm \int_r^{\rho} \frac{\partial V}{\partial r} dr,$$

wovon der erstere Theil der absolute Werth des Potentials  $V$  ist, worin die gewöhnlichen Differentialzeichen gesetzt sind, weil es gleichgültig ist, ob darin  $\frac{dr}{dt}$  variabel gesetzt wird oder nicht. Bei dem letzteren Theile bleibt aber zu beachten, dass der gegebene Werth der Ge-

schwindigkeit  $\frac{dr}{dt}$  während der Entfernungsänderung von  $r$  bis  $\rho$  constant anzunehmen ist.

Bezeichnet dann  $s$  die während der Entfernungsänderung von  $r$  bis  $\rho$  durch äussere Einwirkung geleistete Arbeit, so muss nothwendig, um  $\frac{dr}{dt}$  constant zu erhalten,

$$\pm \int_r^\rho \frac{\partial V}{\partial r} dr + s = 0$$

sein, woraus zur Bestimmung der Energie  $P$  folgende Formel erhalten wird:

$$P = \pm V - s,$$

wo  $V$  das Potential der Theilchen  $e$  und  $e'$  bezeichnet, und  $s$  die Arbeit, welche während der Entfernungsänderung von  $r$  bis  $\rho$  durch äussere Einwirkung geleistet werden muss, damit der für  $r$  gegebene Werth der relativen Geschwindigkeit  $\frac{dr}{dt}$  unverändert bleibe.

3. Ableitung des electrodynamischen aus dem electrostatischen Potentialgesetze mittelst des Energieprinzips.

Nach gegebener Definition der beiden Energieen eines electrischen Theilchenpaares  $e$  und  $e'$ , deren Massen mit  $\varepsilon$  und  $\varepsilon'$ , und deren Entfernung mit  $r$  bezeichnet worden, nämlich:

der Energie der Bewegung  $Q = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2}$  1), und

1) Bezeichnen  $\alpha$ ,  $\beta$  die Geschwindigkeiten der Masse  $\varepsilon$  in der Richtung  $r$  und senkrecht darauf,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  dieselben Geschwindigkeiten für  $\varepsilon'$ , wonach  $\alpha - \alpha' = \frac{dr}{dt}$  die relative Geschwindigkeit beider Theilchen ist; so ist  $\frac{1}{2} \varepsilon (\alpha \alpha + \beta \beta) + \frac{1}{2} \varepsilon' (\alpha' \alpha' + \beta' \beta')$  die ganze den beiden Theilchen zugehörige lebendige Kraft. Setzt man nun:

$$\text{für } \alpha, \frac{\varepsilon \alpha + \varepsilon' \alpha'}{\varepsilon + \varepsilon'} + \frac{\varepsilon' (\alpha - \alpha')}{\varepsilon + \varepsilon'}; \quad \text{für } \alpha', \frac{\varepsilon \alpha + \varepsilon' \alpha'}{\varepsilon + \varepsilon'} - \frac{\varepsilon (\alpha - \alpha')}{\varepsilon + \varepsilon'};$$

so erhält man die ganze lebendige Kraft der beiden Theilchen als

$$\text{Summe zweier Theile,} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{(\varepsilon \alpha + \varepsilon' \alpha')^2}{\varepsilon + \varepsilon'} + \varepsilon \beta \beta + \varepsilon' \beta' \beta' \right).$$

der Energie der Wechselwirkung  $P = \pm \int_{\infty}^{\rho} \frac{\partial V}{\partial r} dr$ , — wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem das Product  $ee'$  positiv oder negativ ist, und der mit der Grösse  $Q$  gegebene Werth der relativen Geschwindigkeit  $\frac{dr}{dt}$  während der Entfernungsänderung constant und dem für  $Q$  gültigen gleich anzunehmen ist, — ergibt sich aus dem Art. 1 ausgesprochenen Energieprincipe, wonach  $P + Q = a$  eine constante Summe bildet, folgende Gleichung zwischen den Constanten  $a$  und  $\rho$  und den beiden Variablen  $Q$  und  $V$ , nämlich:

$$(1) \quad \pm \int_{\infty}^{\rho} \frac{\partial V}{\partial r} dr = a - Q.$$

Nun ist nach dem Grundgesetze der Electrostatik für  $Q=0$  das Potential  $V = \frac{ee'}{r}$  gegeben. Setzt man diese Werthe der Variablen  $Q$  und  $V$  in Gleichung (1), so erhält man folgende Gleichung zwischen den beiden Constanten  $a$  und  $\rho$ , wodurch sie aufeinander zurückgeführt werden, nämlich:

$$\pm \int_{\infty}^{\rho} \frac{d \frac{ee'}{r}}{dr} dr = a,$$

woraus der Werth der Constanten  $\rho$  gefunden wird:

$$(2) \quad \rho = \pm \frac{ee'}{a}.$$

Setzt man nun diesen Werth von  $\rho$  in die Gleichung (1), so ergibt sich folgende Gleichung bloß zwischen einer Constanten, nämlich  $a$ , ferner dem gegebenen Werthe der Variablen  $Q$  und dem gesuchten Werthe der Variablen  $V$ , nämlich:

---

wovon der erstere, nämlich  $\frac{1}{2} \frac{ee'}{e+e'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2}$  die relative lebendige Kraft der beiden Theilchen ist, welche oben mit  $Q$  bezeichnet worden. — S. Abhandl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. X. p. 12.

$$(3) \quad \pm \int_{\infty}^{\pm \frac{ee'}{a}} \frac{\partial V}{\partial r} dr = a - Q,$$

woraus  $V$  zu bestimmen ist.

Man sieht leicht ein, dass dieser Gleichung (3) durch folgende Bestimmung von  $V$ :

$$V = \frac{ee'}{r} \left(1 - \frac{Q}{a}\right)$$

genügt werde; denn substituirt man diesen Werth im ersten Gliede der Gleichung (3) und berücksichtigt, dass, nach der Art. 2 gegebenen Definition, in der Formel

$P = \pm \int_{\infty}^{\frac{\partial V}{\partial r}} dr$  der gegebene Werth der relativen Geschwindigkeit  $\frac{dr}{dt}$ , folglich auch  $Q = \frac{1}{2} \frac{\epsilon \epsilon'}{\epsilon + \epsilon'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2}$ , während der Entfernungsänderung constant anzunehmen ist; so findet man für den einen Grenzwert,  $r = \pm \frac{ee'}{a}$ , den Werth von  $V = \pm a \left(1 - \frac{Q}{a}\right)$ , und für den anderen Grenzwert  $r = \infty$  den Werth  $V = 0$ ; folglich die Differenz dieser Werthe:

$$\int_{\infty}^{\pm \frac{ee'}{a}} \frac{\partial V}{\partial r} dr = \pm a \left(1 - \frac{Q}{a}\right);$$

folglich:

$$\pm \int_{\infty}^{\pm \frac{ee'}{a}} \frac{\partial V}{\partial r} dr = a \left(1 - \frac{Q}{a}\right) = a - Q,$$

ganz in Uebereinstimmung mit Gleichung (3).

Diese aus dem Grundgesetze der Electrostatik mit Hülfe des Energieprinzips abgeleitete Formel des electrodynamischen Potentialgesetzes, nämlich:

$$(4) \quad V = \frac{ee'}{r} \left(1 - \frac{Q}{a}\right),$$

lässt sich nun noch auf folgende Weise umgestalten.



Die constante Energiesumme  $a$  ist nach dem Energieprincipe der Grenzwert der Bewegungsenergie  $Q = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2}$  für abnehmende Werthe der Energie der Wechselwirkung  $P$ , d. h. es ist  $Q=a$  für  $P=0$ . Bezeichnet man daher die relative Geschwindigkeit  $\frac{dr}{dt}$  der beiden Theilchen für diesen Grenzwert der Bewegungsenergie  $a$  mit  $c$ , so ergibt sich:

$$a = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot cc.$$

Substituirt man diese Werthe von  $Q = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2}$  und  $a = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot cc$  in Gleichung (4), so erhält man für das electrodynamische Potentialgesetz folgenden Ausdruck:

$$V = \frac{ee'}{r} \left( 1 - \frac{1}{cc} \cdot \frac{dr^2}{dt^2} \right).$$

Zwischen den drei in dieser Ableitung des electrodynamischen Potentialgesetzes vorkommenden Constanten  $a$ ,  $\rho$ ,  $c$  eines electrischen Theilchenpaares  $e$ ,  $e'$ , dem die Massen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon'$  zugehören, finden endlich folgende Beziehungen statt, wonach jede derselben aus jeder von den beiden anderen bestimmt werden kann, nämlich:

$$a = \pm \frac{ee'}{\rho} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot cc.$$

Für das electrodynamische Potential  $V$  erhält man durch Vertauschung dieser Constanten folgende Formeln:

$$V = \frac{ee'}{r} \left( 1 - \frac{Q}{a} \right) = \frac{ee'}{r} \left( 1 - \frac{1}{cc} \cdot \frac{dr^2}{dt^2} \right) = \frac{ee'}{r} \mp \frac{\rho}{r} Q,$$

wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem das Product  $ee'$  positiv oder negativ ist.

#### 4. Ableitung des gewöhnlichen Princips der Energie aus dem Princip der Erhaltung der Energie.

Das gewöhnliche Energieprincip, wie es Neumann ausgesprochen hat, verlangt, dass für jedes materielle

System eine Energiefunction existire, d. i. eine nur vom augenblicklichen Zustande des Systems abhängende Function, welche die Eigenschaft hat, in jedem Zeitraume um ebenso viel anzuwachsen, als die dem System während dieses Zeitraums von aussen zugeführte Arbeit beträgt. Diese Energiefunction hat man oft kurzweg die Energie genannt.

Im Falle eines Systems von zwei Theilchen in der Entfernung  $r$  von einander, auf welches während der Entfernungsänderung  $dr$  durch Wechselwirkung die innere Arbeit  $Rdr$ , und durch äussere Einwirkung die äussere Arbeit  $dS$  ausgeübt wird, ist nach einem bekannten allgemeinen Satze der Mechanik die Zunahme der lebendigen Kraft  $Q$  ebenso gross, wie die Summe aller auf das System ausgeübten inneren und äusseren Arbeiten, nämlich:

$$dQ = Rdr + dS.$$

Gibt es also eine vom augenblicklichen Zustande des Theilchenpaares abhängende Function, welche die Eigenschaft hat, während der Entfernungsänderung  $dr$  um  $dQ - Rdr = dS$  anzuwachsen, so gilt für ein solches Theilchenpaar das gewöhnliche Energieprincip.

Da nun für ein electrisches Theilchenpaar  $e, e'$  durch das unter Voraussetzung des Principes der Erhaltung der Energie im vorigen Artikel entwickelte Potentialgesetz bewiesen ist, dass die innere Arbeit  $Rdr$  das vollständige Differential der Function  $-\frac{ee'}{r}\left(1 - \frac{dr^2}{c^2 dt^2}\right)$  ist, welche ebenso wie  $Q$  nur vom augenblicklichen Zustande des Theilchenpaares abhängt, so leuchtet ein, dass die Differenz beider Grössen, welche ebenfalls nur vom augenblicklichen Zustande des Theilchenpaares abhängt, nämlich:

$$Q + \frac{ee'}{r}\left(1 - \frac{dr^2}{c^2 dt^2}\right),$$

die Eigenschaft hat, während der Entfernungsänderung  $dr$  um  $dQ - Rdr = dS$  anzuwachsen, wonach also für ein

solches Theilchenpaar nicht allein das Princip der Erhaltung der Energie, sondern auch das gewöhnliche Energieprincip gilt, und

$$Q + \frac{ee'}{r} \left( 1 - \frac{dr^2}{c^2 dt^2} \right)$$

seine Energiefunction ist.

Die gleichzeitige Geltung beider Principien, nämlich des Princip der Erhaltung der Energie, wonach  $P + Q = a$  ist, und des gewöhnlichen Energieprincips, wonach  $d(Q + V) = dS$  ist, wo  $S$  die durch äussere Einwirkung geleistete Arbeit bezeichnet, setzt voraus, wie schon am Schlusse von Art. 1 bemerkt worden, dass:

$$dP = dV - dS,$$

oder, da nach Art. 2  $P = \pm V - s$ , folglich:

$$dP = \pm dV - ds$$

war, dass  $\pm dV - ds = dV - dS$  sei, was mit Hülfe der Art. 2 und 3 gefundenen Gleichungen:

$$(1) \quad \pm \int_r^{\infty} \frac{\partial V}{\partial r} dr + s = 0,$$

$$(2) \quad V = \pm \frac{q}{r} (a - Q),$$

und mit Hülfe der als Ausspruch des gewöhnlichen Energieprincips dienenden, schon Art. 1 angeführten, Gleichung:

$$(3) \quad dS = d(Q + V)$$

leicht bewiesen werden kann. Nämlich aus (1) und (2) ergeben sich die Gleichungen:

$$s = (a - Q) \left( \frac{q}{r} - 1 \right).$$

$$- ds = q (a - Q) \frac{dr}{rr} + \left( \frac{q}{r} - 1 \right) dQ,$$

$$\pm dV = - q (a - Q) \frac{dr}{rr} - \frac{q}{r} dQ,$$

woraus folgt:

$$\pm dV - ds = -dQ.$$

Nun ist aber nach (3) auch  $dV - dS = -dQ$ ,  
 folglich ist  $\pm dV - ds = dV - dS$ , was zu beweisen war.

### 5. Das allgemeine Gesetz der electricischen Kraft.

Das Potential zweier electricischer Theilchen  $e$  und  $e'$  in der Entfernung  $r$  ist Art. 3 gefunden worden:

$$V = \frac{ee'}{r} \left( 1 - \frac{Q}{a} \right),$$

worunter die Arbeit verstanden wird, welche durch Wechselwirkung der beiden, die relativ lebendige Kraft  $Q$  besitzenden Theilchen  $e$  und  $e'$  geleistet werden würde, wenn sie aus unendlicher Entfernung in die Entfernung  $r$  versetzt würden. Der Differentialquotient  $\frac{dV}{dr}$  bezeichnet alsdann die von den Theilchen in der Entfernung  $r$  durch Wechselwirkung aufeinander ausgeübte Kraft, und zwar, je nachdem er positiv oder negativ ist, eine Anziehungskraft oder Abstossungskraft.

Die relative lebendige Kraft  $Q$  beider Theilchen, deren Massen mit  $\varepsilon$  und  $\varepsilon'$  bezeichnet werden, wird durch:

$$Q = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2}$$

dargestellt, woraus erhellt, dass  $Q$  eine Function der Zeit  $t$  ist (ausgenommen, wenn  $\frac{dr}{dt}$  ausdrücklich als constant angenommen wird), ebenso wie  $r$ , und dass folglich auch jede von diesen beiden Variablen  $r$  und  $Q$  als Function der anderen betrachtet werden kann.

Es ergibt sich hiernach die Abstossungskraft:

$$- \frac{dV}{dr} = \frac{ee'}{rr} \left( 1 - \frac{Q}{a} \right) + \frac{ee'}{ar} \cdot \frac{\frac{dr}{dt}}{\frac{dr}{dt}},$$

oder, wenn man hierin die Werthe:

$$Q = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot \frac{dr^2}{dt^2} \text{ und } a = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot cc$$

substituirt, woraus:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'} \cdot \frac{dr}{dt} \cdot \frac{ddr}{dt^2} = \frac{2a}{cc} \cdot \frac{dr}{dt} \cdot \frac{ddr}{dt^2}$$

folgt, ergibt sich die Abstossungskraft:

$$-\frac{dV}{dr} = \frac{ee'}{rr} \left( 1 - \frac{1}{ce} \cdot \frac{dr^2}{dt^2} + \frac{2r}{cc} \cdot \frac{ddr}{dt^2} \right).$$

Nun ist aber die relative Beschleunigung  $\frac{ddr}{dt^2}$  aus zwei Theilen zusammengesetzt, nämlich aus dem von der Wechselwirkung beider Theilchen abhängigen, und aus dem davon unabhängigen Theile. Der letztere werde mit  $f$  bezeichnet; der erstere gibt mit  $\frac{\varepsilon \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon'}$ , multiplicirt die Abstossungskraft  $-\frac{dV}{dr}$ , und kann also durch den Quotienten  $-\frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\varepsilon \varepsilon'} \cdot \frac{dV}{dr}$  dargestellt werden. Es ist also:

$$\frac{ddr}{dt^2} = f - \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\varepsilon \varepsilon'} \cdot \frac{dV}{dr}.$$

Substituirt man diesen Werth für  $\frac{ddr}{dt^2}$  in obiger Gleichung, und setzt nach Art. 3  $q = \pm 2 \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\varepsilon \varepsilon'} \frac{ee'}{cc}$ , wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem das Product  $ee'$  positiv oder negativ ist, so erhält man:

$$-\frac{dV}{dr} = \frac{ee'}{rr} \left( 1 - \frac{1}{cc} \cdot \frac{dr^2}{dt^2} + \frac{2r}{cc} f \right) \mp \frac{q}{r} \cdot \frac{dV}{dr},$$

und hieraus endlich folgenden Ausdruck der Abstossungskraft:

$$-\frac{dV}{dr} = \frac{ee'}{r(r \mp q)} \cdot \left( 1 - \frac{1}{cc} \cdot \frac{dr^2}{dt^2} + \frac{2r}{cc} f \right),$$

wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem das Product  $ee'$  positiv oder negativ ist. Es kann dafür auch gesetzt werden:

$$-\frac{dV}{dr} = \frac{ee'}{r \left( r - \frac{ee'}{a} \right)} \cdot \left( 1 - \frac{1}{cc} \cdot \frac{dr^2}{dt^2} + \frac{2r}{cc} f \right).$$

6. Ein in electricischer Hohlkugel eingeschlossenes, von einer electricischen und nicht electricischen Kraft getriebenes Theilchen.

Von den Anwendungen des electricischen Grundgesetzes soll endlich hier nur die Anwendung auf die Bewegung eines in electricischer Hohlkugel eingeschlossenen Massenpunktes  $\mu$  (mit dem electricischen Quantum  $\varepsilon$ ) betrachtet werden, wenn auf denselben ausser der electricischen Kraft noch eine nicht electricische constante Kraft  $a$  wirkt, um daran zu zeigen, dass keine von den „ungereimten und absurden“ Consequenzen, durch welche Helmholtz jenes Grundgesetz hat widerlegen wollen, wirklich stattfindet.

Helmholtz hat in Borchardt's Journal LXXV aus jenem Grundgesetze die Gleichung der lebendigen Kraft für diesen Massenpunkt  $\mu$  mit dem electricischen Quantum  $\varepsilon$ , bei gleichmässig mit Electricität belegter Kugeloberfläche vom Halbmesser  $R$ , abgeleitet, nämlich die Gleichung:

$$\frac{1}{2} \left( \mu - \frac{8\pi}{3cc} \cdot R\varepsilon\varepsilon' \right) qq - V + C = 0,$$

wo  $\varepsilon'$  das Quantum Electricität auf der Einheit der Kugeloberfläche,  $q$  die Geschwindigkeit des Massenpunktes  $\mu$  und  $V$  das Potential der nicht electricischen Kraft bezeichnet.

Aus dieser Gleichung ist nun geschlossen worden, dass wenn, bei einer vorhandenen Differenz des Potentials der nicht electricischen Kraft  $V$  von der Constanten  $C$ ,  $\varepsilon'$  von 0 an wüchse bis  $\frac{8\pi}{3cc} R\varepsilon \cdot \varepsilon' = \mu$  geworden wäre, die lebendige Kraft des Massenpunktes  $\mu$  von  $\frac{1}{2}\mu qq = V - C$  bis  $\frac{1}{2}\mu qq = \infty$  zugenommen haben würde, was eine unendlich grosse Arbeitsleistung wäre. Die Beseitigung des hierauf gegründeten Einwandes ergibt sich nun, wie schon früher in diesen Annalen, CLVI p. 29, angedeutet worden, aus der vollständigen Darstellung des ganzen Bewegungsprocesses in seinem Zusammenhange.

Man bezeichne diejenige Ladung der Kugeloberflächen-einheit  $\epsilon'$ , für welche die Geschwindigkeit  $q$  der Masse  $\mu$  unendlich gross sein würde, mit  $\eta$ , setze also  $\eta = \frac{3cc\mu}{8\pi R\epsilon}$ , und nehme an, dass  $\epsilon$  einen bestimmten constanten Werth besitze, während  $\epsilon'$  durch gleichförmiges Wachsthum von 0 zur Zeit  $t = -\theta$  bis  $\eta$  zur Zeit  $t = 0$  letzteren Werth allmählich erlangt habe. Ferner werde zur Vereinfachung der Betrachtung der Mittelpunkt der Kugel zum Anfangspunkt der Bahn  $s$  genommen, wo das Theilchen  $\mu$  zur Zeit  $t = -\theta$  (wo  $\epsilon' = 0$  ist) sich in Ruhe befinde, also mit  $\epsilon = 0$  zugleich auch  $s = 0$  und  $q = 0$  sind; so ergibt sich mit Hülfe der Werthe:

$$\epsilon' = \eta \left(1 + \frac{t}{\theta}\right), \quad \mu = \frac{8\pi}{3cc} \cdot R\epsilon\eta \quad \text{und} \quad \frac{dV}{ds} = a$$

(siehe Art. 12 der Abhandlung) folgende Gleichung:

$$dq = -\frac{a\theta}{u} \cdot \frac{dt}{t}.$$

Nun kann das Integral dieser Gleichung geschrieben werden:

$$q = -\frac{a\theta}{2\mu} \cdot \log C^2 t^2,$$

wo sich  $C^2 = \frac{1}{\theta^2}$  ergibt, weil  $q = 0$  sein soll für  $t = -\theta$ ; folglich, da  $q = \frac{ds}{dt}$  ist,

$$ds = -\frac{a\theta}{2\mu} \cdot \log \frac{tt}{\theta\theta} \cdot dt.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$s = \frac{a\theta}{\mu} \left(1 - \frac{1}{2} \log \frac{tt}{\theta\theta}\right) \cdot t + C'.$$

Da nun  $s = 0$  für  $t = -\theta$  ist, so ergibt sich  $C' = \frac{a\theta\theta}{\mu}$ ; folglich:

$$s = \frac{a\theta\theta}{\mu} \left(1 + \frac{t}{\theta} \left(1 - \frac{1}{2} \log \frac{tt}{\theta\theta}\right)\right).$$

Diese Formeln, welche, wenn die auf  $\mu$  wirkende nicht electriche Kraft  $a = g\mu$  gesetzt, und ferner die

Geschwindigkeit  $q$  in Theilen von  $g\theta$  ausgedrückt mit  $q'$  und  $s$  in Theilen von  $g\theta\theta$  ausgedrückt mit  $s'$  bezeichnet wird, geschrieben werden können:

$$\frac{dq'}{dt} = -\frac{1}{t},$$

$$q' = -\frac{1}{2} \log \frac{tt}{\theta\theta},$$

$$s' = 1 + \frac{t}{\theta} \left( 1 - \frac{1}{2} \log \frac{tt}{\theta\theta} \right),$$

dienen nun zur Construction aller Bewegungen des Theilchens  $\mu$  bei gleichförmig wachsender Ladung  $\epsilon'$  und lassen sich in folgende tabellarische Uebersicht bringen, worin  $e$  die Grundzahl der natürlichen Logarithmen bezeichnet.

$\frac{t}{\theta}$	$s'$	$q'$	$\frac{dq'}{dt}$	$\frac{\epsilon'}{\eta}$
-1	0	0	+1	0
-e <sup>-1</sup>	1 - 2e <sup>-1</sup>	1	+e	1 - e <sup>-1</sup>
-e <sup>-2</sup>	1 - 3e <sup>-2</sup>	2	+e <sup>2</sup>	1 - e <sup>-2</sup>
-e <sup>-3</sup>	1 - 4e <sup>-3</sup>	3	+e <sup>3</sup>	1 - e <sup>-3</sup>
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
0	1	∞	±∞	1
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
+e <sup>-3</sup>	1 + 4e <sup>-3</sup>	3	-e <sup>3</sup>	1 + e <sup>-3</sup>
+e <sup>-2</sup>	1 + 3e <sup>-2</sup>	2	-e <sup>2</sup>	1 + e <sup>-2</sup>
+e <sup>-1</sup>	1 + 2e <sup>-1</sup>	1	-e	1 + e <sup>-1</sup>
+1	2	0	-1	2
+e	1	-1	-e <sup>-1</sup>	1 + e
+e <sup>2</sup>	1 - e <sup>2</sup>	-2	-e <sup>-2</sup>	1 + e <sup>2</sup>

In Taf. II Fig. 6 stellt die Curve *ABCDEFGH*, diesen Angaben gemäss, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $q'$  von der Weglänge  $s'$  graphisch dar, nämlich  $s'$  als Abscisse und  $q'$  als Ordinate. Diese Curve geht vom Kugelmittelpunkt *A* als Anfangspunkt der Coordinaten aus nach *B*, *C* und nähert sich asymptotisch der Ordi-



nate für  $s' = 1$ , geht alsdann, von da zurückkehrend, nach  $D, E, F$ , wo sie die Abscissenaxe im Punkte  $s' = 2$  schneidet, und dann weiter nach  $G$  und  $H$ , wo  $s = -R$  wird und  $\mu$  die Kugeloberfläche trifft.

Man sieht aus dieser Uebersicht, dass das Theilchen  $\mu$ , welches vermöge der von der nicht electricischen Kraft herrührenden Beschleunigung  $g$  in der Zeit  $\theta$  den Weg  $\frac{1}{2}g\theta\theta$  zurückgelegt haben würde, unter Mitwirkung der electricischen Kraft den doppelten Weg macht, und dass es, während es ohne electricische Kraft die Geschwindigkeit  $g\theta$  erreicht hätte, mit electricischer Kraft zu unendlich grosser Geschwindigkeit gelangt.

Mit dieser erlangten unendlich grossen Geschwindigkeit legt aber das Theilchen  $\mu$  nicht das kleinste endliche Wegelement zurück, infolge davon, dass die in demselben Augenblicke gleichfalls unendlich gross gewordene Beschleunigung  $\frac{dq}{dt}$  plötzlich von  $+\infty$  zu  $-\infty$ , d. i. zu unendlich grosser Verlangsamung überspringt, wodurch bewirkt wird, dass die Geschwindigkeiten gleich lange vor und nach diesem Augenblicke einander gleich sind, z. B. die Geschwindigkeit  $q$  zur Zeit  $t = +\theta$  (d. i. nach Verlauf des Zeitraums  $2\theta$  vom Beginn der Bewegung an gerechnet) gleich der am Anfang, zur Zeit  $t = -\theta$ , nämlich  $q=0$  ist, wobei der Weg  $s$ , wenn die Kugelschale gross genug ist, dass  $s$  darin auch dann noch Platz findet, wieder um  $g\theta\theta$  gewachsen sein würde, also  $s = 2g\theta\theta$  geworden wäre. Die Ladung  $\epsilon'$  würde dabei bis zu  $2\gamma$  gestiegen sein. Es würde aber von nun an bei fortgesetztem Wachsthum der Zeit und der Ladung die Entfernung des Theilchens  $\mu$  vom Kugelmittelpunkt schnell wieder abnehmen bis zu  $s = 0$ , und darauf negativ werden bis zu  $s = -R$ , wo das Theilchen  $\mu$  gegen die Kugelschale stossen würde, zur Zeit  $t$ , welche aus der Gleichung  $-R = g\theta\theta\left(1 + \frac{t}{\theta}\left(1 - \frac{1}{2}\log\frac{t\theta}{\theta\theta}\right)\right)$  bestimmt werden kann, und

mit der Geschwindigkeit  $q$ , die, nachdem  $t$  bestimmt worden, aus der Gleichung  $q = \frac{g\theta}{2} \log \frac{tt}{\theta\theta}$  gefunden wird.

Es ist bisher angenommen worden, dass der Kugelhalmesser  $R$  grösser sei als der grösste Werth, den  $s$  zur Zeit  $t = +\theta$  erreicht, nämlich  $2g\theta\theta$ . Wäre  $R$  kleiner, so leuchtet von selbst ein, dass das Theilchen  $\mu$  früher gegen die Kugelschale stossen würde, nämlich in dem Augenblicke, wo  $s = R$  geworden wäre, zur Zeit  $t$ , welche aus der Gleichung  $R = g\theta\theta \left(1 + \frac{t}{\theta} \left(1 + \frac{1}{2} \log \frac{tt}{\theta\theta}\right)\right)$  bestimmt werden könnte.

Soll nun endlich aber kein fortwährendes Wachsthum der electrischen Ladung  $\epsilon'$ , wie bisher angenommen worden, stattfinden, sondern soll die Ladung  $\epsilon'$ , nachdem sie den Werth  $\eta$  erreicht und um irgend eine beliebig klein anzunehmende Grösse überschritten hat, constant bleiben; so bezeichne man diese constante Ladung mit  $\eta (1 + e^{-n})$ , folglich die Zeit, wo sie eingetreten, mit  $t = +e^{-n}\theta$ , die Geschwindigkeit des Theilchens  $\mu$  in diesem Augenblicke mit  $q = ng\theta$ , und die Entfernung des Theilchens vom Kugelmittelpunkte mit  $s = (1 + (1 + n)e^{-n})g\theta\theta$ . Es ergibt sich dann die Differentialgleichung:

$$dq = -\frac{ae^n}{\mu}.dt,$$

und hieraus durch Integration:

$$q = -\frac{ae^n}{\mu}t + C.$$

Wird nun die Zeit von dem Augenblicke an gerechnet, wo die Ladung constant geworden, wo die Geschwindigkeit  $q = ng\theta$  war; so ergibt sich  $C = ng\theta$ , folglich, da  $a = g\mu$  gesetzt worden ist:

$$q = \frac{ds}{dt} = -ge^n \cdot t + ng\theta.$$

Hieraus erhält man durch nochmalige Integration:

$$s = ng\theta t - \frac{1}{2}ge^n \cdot tt + C',$$

und es ist darin, wie schon angeführt worden, für  $t = 0$  der Werth von  $s = (1 + (1 + n)e^{-n})g\theta\theta$ , woraus:

$$C' = (1 + (1 + n)e^{-n})g\theta\theta$$

sich ergibt, folglich:

$$s = ng\theta \cdot t - \frac{1}{2}ge^n \cdot tt + (1 + (1 + n)e^{-n})g\theta\theta.$$

Diese Formel für die Entfernung  $s$  und die für die Geschwindigkeit  $q$  gefundene, nämlich:

$$q = -ge^n \cdot t + ng\theta$$

dienen nun, bei constant bleibender Ladung  $\epsilon'$ , zur Bestimmung aller Bewegungen des Theilchens  $\mu$ , und lassen sich in tabellarischer Uebersicht darstellen, z. B. in folgender für den Fall, wo  $n=2$  ist, wenn dabei wie oben  $\frac{s}{g\theta\theta} = s'$ ,  $\frac{q}{g\theta} = q'$  gesetzt wird:

$\frac{t}{\theta}$	$s'$	$q'$	$\frac{\epsilon'}{\eta}$	$\frac{t}{\theta}$	$\epsilon'$	$q'$	$\frac{\epsilon'}{\eta}$
0	$1 + \frac{6}{2ee}$	2	$1 + \frac{1}{ee}$	$\frac{4}{ee}$	$1 + \frac{6}{2ee}$	-2	—
$\frac{1}{ee}$	$1 + \frac{9}{2ee}$	1	—	$\frac{5}{ee}$	$1 + \frac{1}{2ee}$	-3	—
$\frac{2}{ee}$	$1 + \frac{10}{2ee}$	0	—	$\frac{6}{ee}$	$1 - \frac{6}{2ee}$	-4	—
$\frac{3}{ee}$	$1 + \frac{9}{2ee}$	-1	—				

Diese Tafel lässt sich leicht weiter forsetzen; man ersieht aber schon hieraus, dass, nachdem die Ladung constant geworden, von der Zeit  $t = \frac{2\theta}{ee}$  an die Entfernung des Theilchens  $\mu$  vom Kugelmittelpunkte abnimmt und sehr bald negativ wird, bis endlich das Theilchen  $\mu$ , wenn  $s = -R$  geworden, gegen die Kugelschaale stösst, zur Zeit  $t$  und mit der Geschwindigkeit  $q$ , welche aus den beiden Gleichungen:

$$-R = \left(1 + \frac{3}{ee}\right)g\theta\theta + 2g\theta \cdot t - \frac{ee}{2}g \cdot tt,$$

$$q = 2g\theta - eeg \cdot t$$

bestimmt werden können.

Man sieht aus dieser Darstellung des ganzen Processes in seinem Zusammenhange, dass keine von den „ungereimten oder absurden“ Consequenzen, durch welche Helmholtz das aufgestellte Grundgesetz hat widerlegen wollen, wirklich eintritt.

Die Curve  $ABCDE$  Taf. II Fig. 6 stellte die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $q$  von der Entfernung  $s$  des Theilchens  $\mu$  vom Kugelmittelpunkte, bei gleichförmig wachsender Ladung  $\epsilon'$ , bis zu dem Augenblicke dar, wo diese Ladung grösser als  $\eta$ , nämlich  $=\eta\left(1 + \frac{1}{\epsilon\epsilon}\right)$ , geworden ist. Diese Curve kann nun weiter fortgesetzt werden auf doppelte Weise, entweder für eine gleichförmig wie bisher fortwachsende Ladung, welche durch die Curve  $EFGH$  dargestellt wird und schon betrachtet worden ist, oder für eine von nun an constant bleibende Ladung  $\epsilon' = \eta\left(1 + \frac{1}{\epsilon\epsilon}\right)$ , worauf sich die Bestimmungen der soeben angeführten Tafel beziehen, nach denen die Curve  $EF'G'H'$  die Fortsetzung der Curve  $ABCDE$  bildet.

In beiden Fällen bewegt sich das Theilchen  $\mu$  in einer stetigen Bahn, nämlich im ersten Falle von  $A$  in gerader Linie bis  $F$  und von da zurück nach  $A$  und weiter bis  $H^0$ , wo das Theilchen gegen die feste Kugeloberfläche stösst; im zweiten Falle von  $A$  in gerader Linie bis  $F'$  und von da ebenso zurück nach  $A$  und  $H^0$ .

Auch die Geschwindigkeit des Theilchens in seiner Bahn ändert sich in beiden Fällen immer stetig, ausgenommen in einem Punkte  $K$ , in der Mitte der Bahn  $AF$ , wo die Geschwindigkeit des Theilchens unendlich gross wird, und zugleich damit auch die von Anfang der Bewegung an geleistete Arbeit. Bezeichnet man aber diese Arbeitsleistung als positiv, so folgt unmittelbar darauf eine negative ebenfalls unendlich grosse Arbeitsleistung.

Jede von diesen beiden Arbeitsleistungen lässt sich in zwei Theile theilen, nämlich die erstere oder positive in die Arbeitsleistung auf dem Wege von  $A$  bis zu einem Punkte im Abstände  $= \frac{n+1}{e^n} \cdot g\theta\theta$  vor  $K$ , und in die Arbeitsleistung auf dem Wege durch diesen letzteren Abstand vor  $K = \frac{n+1}{n^n} g\theta\theta$ ; die letztere oder negative in die Arbeitsleistung auf dem Wege durch den Abstand hinter  $K = \frac{n+1}{e^n} g\theta\theta$ , und in die auf dem übrigen Wege bis  $F$  oder  $F'$ .

Von diesen 4 Arbeitsleistungen sind die beiden auf dem Wege  $= \frac{n+1}{e^n} g\theta\theta$  vor und hinter  $K$  unendlich gross, aber entgegengesetzt gleich, während die beiden andern ebenfalls entgegengesetzt gleich, aber endliche Werthe besitzen. Da nun  $n$  so gross genommen werden kann, dass die Zeit der beiden ersteren, unendlich grossen Arbeitsleistungen, nämlich  $\frac{2\theta}{e^n}$ , als verschwindend klein betrachtet werden darf; so hat man zwei unendlich grosse, aber entgegengesetzt gleiche Arbeitsleistungen in einem unendlich kleinen Zeitraume, die, wie von selbst einleuchtet, gar keine physische Wirkung und Bedeutung haben.

Statt des obigen Beispiels, wo  $n = 2$  war, kann ein anderes Beispiel, wo  $n$  viel grösser ist, gewählt werden, so dass der Unterschied der constant gewordenen Ladung  $\epsilon'$  von  $\eta$  verschwindend klein wird; es wird dadurch keine wesentliche Aenderung hervorgebracht und man ersieht aus der ganzen Darstellung des Processes im Zusammenhange, dass keine von den „ungereimten und absurden“ Consequenzen, durch welche Helmholtz das aufgestellte Grundgesetz hat widerlegen wollen, jemals wirklich stattfindet.

**IV. *Rechtfertigung des Satzes: „Electrolyte sind Salze“ als Erwiderung auf Dr. L. Bleekrode's Kritik; von W. Hittorf.***

Unter dem Titel: „Ueber die Electricitätsleitung und Electrolyse der chemischen Verbindungen“ theilt L. Bleekrode im Februarhefte dieser Annalen<sup>1)</sup> von einer grossen Zahl chemischer Verbindungen, welche er im flüssigen Zustande zwischen zwei Platindrähte in den Schliessungsbogen galvanischer Ketten von vielen Elementen neben einem Galvanometer eingeschaltet hat, das Verhalten gegen letzteres mit und bemüht sich aus demselben die Unhaltbarkeit des obigen von mir aufgestellten Satzes zu beweisen. Da einige der von ihm angegebenen Thatsachen auch bei anderen Physikern Bedenken gegen den Satz hervorgerufen zu haben scheinen, so halte ich eine eingehende Besprechung der Arbeit von Bleekrode für nöthig.

Wer die chemischen Verhältnisse der Electrolyse untersuchen und bei der Beurtheilung gegen grobe Fehlschlüsse sich sichern will, kann chemische Studien und Erfahrungen nicht entbehren. Wie wenig dieses Grenzgebiet der Physik und Chemie vor 26 Jahren, als ich meine electrochemischen Arbeiten begann, den Anforderungen strenger Wissenschaftlichkeit entsprach, wie sehr die dort üblichen Erklärungen im Widerspruche miteinander sich befanden, das musste am leichtesten sich mir aufdrängen, da meine amtliche Stellung mich zum Unterrichte in beiden Gebieten verpflichtete.

§. 1. Faraday hatte 1833 in der 5. und 7. Reihe seiner unsterblichen Experimentaluntersuchungen das feste Fundament der Electrolyse gelegt und sein electrolytisches Gesetz war trotz des Einspruches von Berzelius von allen bedeutenden Physikern angenommen. Mit scharfem Blicke hatte der grosse britische Forscher erkannt, dass

---

1) Wied. Ann. III. p. 161.

die Zersetzungsproducte, welche bei der Electrolyse auftreten, primäre und secundäre sein können. Allein er vermochte nicht anzugeben, wie sich in jedem Falle die directen von den indirecten Zersetzungen unterscheiden und die Ionen der gegebenen Electrolyten mit Sicherheit bestimmen lassen. Bekanntlich betrachtete er auch irrtümlicher Weise als Ionen der Sauerstoffsalze die Säure und die Basis und schrieb dem Lösungswasser bei der Electrolyse eine Rolle zu, welche im Widerspruche mit seiner Grundauffassung stand. Denn obgleich er das geringe Leitungsvermögen des reinen Wassers kannte, nahm er doch an, dass der Strom, welcher eine Lösung durchfließt, vor allem die Zersetzung des Wassers und daneben die Spaltung des Salzes in Säure und Basis bewirke. Infolge davon sah er das Metall, welches in der Lösung eines Salzes an der Kathode frei wird, als secundär durch den Wasserstoff aus dem basischen Oxyde reducirt an, während er dasselbe bei der Electrolyse des geschmolzenen wasserfreien Salzes als Kation in Anspruch nehmen musste. Diese unrichtige Auffassung war in erster Linie durch die herrschende Lehre von der chemischen Verwandtschaft veranlasst; sodann trägt die sorgfältige Probe, welcher er sein Wasservoltameter unterwarf, die Schuld. Er löste verschiedene freie Säuren, basische Oxyde sowie Salze der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser und erhielt in allen Fällen dieselbe Knallgasmenge, wenn Ströme von gleicher Intensität dieselbe Zeit hindurchgegangen waren.

Aber Faraday hatte schon eine Ahnung, dass seine Auffassung nicht correct sei. Nr. 831 seiner Experimental-Untersuchungen<sup>1)</sup> lautet noch: „Ein für sich nicht zersetzbarer Körper, wie Borsäure, wird auch in einer Verbindung nicht direct durch den electrischen Strom zersetzt. Er kann als Ion wirken, kann als Ganzes zu der Anode oder Kathode gehen, gibt aber nicht seine Elemente aus, ausgenommen zufällig durch eine secundäre Action.

---

1) Pogg. Ann. XXXIII. p. 499.

Vielleicht ist es überflüssig zu bemerken, dass dieser Satz keine Beziehung hat zu dergleichen Körpern wie das Wasser, welche durch die Anwesenheit anderer Körper bessere Electricitätsleiter und darum leichter zersetzt werden.“ Am Schlusse der 7. Reihe heisst es jedoch<sup>1)</sup>:

„Bei dieser Darstellung des Gesetzes von der bestimmten Wirkung der Electricität und deren entsprechenden Proportion in den Körpertheilchen behaupte ich nicht, schon jeden Fall von chemischer oder electrochemischer Action unter die Herrschaft desselben gebracht zu haben. Es gibt besonders in Bezug auf die zusammengesetzten Theilchen der Materie und die resultirenden electricischen Kräfte, welche diese besitzen müssen, viele Betrachtungen theoretischer Natur, welche erst mit der Zeit ihre Entwicklung finden können; und ebenso gibt es viele experimentelle Fälle, wie z. B. die durch schwache Verwandtschaft gebildeten Verbindungen, die gleichzeitige Zersetzung von Wasser und Salzen u. s. w., welche noch einer näheren Untersuchung bedürfen.“

§. 2. Die letztgenannte Schwierigkeit wurde bald gehoben. H. Davy hatte schon 1815, nachdem die Abwesenheit des von Lavoisier in dem Muriumsperoxyd und den salzsauren Salzen vorausgesetzten Sauerstoffes von ihm erkannt worden war, als diejenigen Bestandtheile, welche die Sauerstoffsalze untereinander austauschen, das Metall und den Rest der Verbindung bezeichnet und dadurch in scharfsinniger Weise diesem für die Salze charakteristischen Vorgange die Einheit der Erklärung wiederhergestellt, welche durch seine Chlorthorie verloren gegangen war. Seine Auffassung war aber trotz der Unterstützung von Dulong, hauptsächlich wohl durch die Gegnerschaft von Berzelius, fast unberücksichtigt geblieben.

J. F. Daniell unterwarf (1839) in einem durch ein oder zwei Diaphragmen in Zellen getheilten Gefässe die

---

1) Pogg. Ann. XXXIII. p. 518.



wässrige Lösung neutraler Alkalisalze ( $\text{SO}_4\text{Na}$ ,  $\text{SO}_4\text{K}$  etc.<sup>1)</sup>) dem Strome und zeigte, dass die an den Platinelectroden freigewordene Säure und Basis dem gleichzeitig entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff nahezu äquivalent waren. Da derselbe Strom im eingeschalteten geschmolzenen Chlorblei gleichzeitig bloß ein Aequivalent Metall freimachte, so müssen jene Aequivalente Wasserstoff und Basis secundäre Producte sein. Das Salz wird allein vom Strome und zwar im Sinne der Davy'schen Theorie zerlegt. Das Metall, welches hier Kation ist und nicht frei werden kann, erzeugt durch Zersetzung des Wassers jene secundäre Producte.

Der Apparat, dessen sich Daniell bediente, ist für quantitative Bestimmungen nicht genau. Durch ein Diaphragma allein lassen sich die an den Electroden ausgeschiedenen Ionen nicht gesondert erhalten, wenn sie durch secundäre chemische Zersetzung der dort befindlichen Verbindungen wieder Electrolyte von anderer Beschaffenheit, wie der gegebene ist, bilden und als solche sich letztterm beimischen. Dies tritt in obigem Falle ein; die entstehende freie Säure und Basis theilnehmen sich an der Leitung des Stromes; sie gelangen sogleich durch die Bewegung, welche die Gase veranlassen, an das Diaphragma, und die Electrolyse führt sie dann durch die Poren aus der bezüglichen Zelle. Als Magnus die Electrolyse des  $\text{SO}_4\text{Na}$  im Daniell'schen Apparate wiederholte<sup>2)</sup>, fand er statt eines Aequivalentes bloß 80—60 % freie Schwefelsäure.

Daniell selbst gelangte deshalb auch nicht, als er mit W. A. Miller<sup>3)</sup> seine Versuche von den einfachen auf verwickeltere Verbindungen ausdehnte, zu quantitativen Resultaten. Ihre Angaben über die Art, wie die untersuchten Salze direct vom Strome gespalten werden, haben

1) Die Formeln drücken hier und im Folgenden, den electrolitischen Beziehungen entsprechend, äquivalente Gewichtsmengen aus.

2) Pogg. Ann. CII. p. 7.

3) Pogg. Ann. LXIV. p. 18.

keine Beweiskraft und sind auch zum Theil, wie diejenigen über phosphorsaure und arsensaure Salze, unrichtig. Das einfache Princip, nach dem sich in jedem Falle die Ionen eines gegebenen Electrolyten bestimmen lassen, wurde ihnen nicht klar und konnte daher in der Einrichtung des Apparates nicht zur Geltung gelangen.

Dennoch haben ihre Arbeiten einen hohen Werth für die Zeit, in der sie entstanden. Dies gilt insbesondere von ihren gleichzeitigen Bestrebungen, die Ueberführungen der Ionen zu bestimmen, auf welche ich unten zurückkommen werde, wenngleich auch diese das Ziel verfehlten.

Viel weniger bedeutend sind die fast gleichzeitigen Untersuchungen von Matteucci und E. Becquerel. Je nach Bedürfniss für ihre Erklärungen lassen diese Physiker das Wasser vom Strome neben dem Salze bald zersetzt werden, bald nicht.

§. 3. In Deutschland interessirte sich Bunsen mit seinen Schülern für electrochemische Arbeiten. Derselbe theilte den theoretischen Standpunkt von Berzelius, dessen einflussreiche Jahresberichte und weit verbreitete Lehrbücher die deutsche Chemie damals beherrschten. Ich kann nicht unterlassen, aus der letzten Ausgabe seines Lehrbuches der Chemie (1843) einige charakteristische Stellen wörtlich anzuführen. Denn die Auffassung von der Electrolyse, welche hier niedergelegt ist, wird noch heute zum grossen Theile von vielen und einflussreichen Vertretern der Wissenschaft bewusst oder unbewusst festgehalten, wenn sie auch die electrochemische Theorie des Begründers der quantitativen Analyse längst über Bord geworfen haben. Es ist diejenige Auffassung und vorgefasste Schulmeinung, welche der Annahme und Benutzung meiner electrolytischen Arbeiten die grössten Hindernisse entgegengestellt und am meisten geschadet hat.

Berzelius war bekanntlich ein heftiger Gegner des electrolytischen Gesetzes von Faraday. Die Gründe, die ihn gegen dasselbe einnahmen, finden sich pag. 99 ausinandergesetzt.

Gewisse Naturforscher, so äussert er sich hier, „setzen voraus, dass der Durchgang des hydroelectrischen Stromes durch einen tropfförmig flüssigen, zusammengesetzten Körper nur infolge der Wanderung seiner Bestandtheile geschehen könne. Diese Annahme hat insofern einige scheinbare Wahrscheinlichkeit für sich, als es zu den seltenen Ausnahmen gehört, dass dieser Strom durch einen solchen flüssigen Körper geht, ohne allmählich seine Bestandtheile zu trennen; aber solche Ausnahmen gibt es und sie beweisen, dass wenn auch die Trennung der Bestandtheile eine meistens eintreffende Wirkung des Durchganges des electricischen Stromes ist, sie doch nicht die Bedingung dazu ausmacht. Es ist ausserdem bekannt, dass der Strom der Frictionselectricität mit Leichtigkeit durch sie hindurchgeht ohne Zeichen von Zersetzung, während doch die Electricität in beiden dieselbe ist, wiewohl die letzterwähnte nur einen äusserst kleinen Zeitmoment dauert, in welchem die *Vis inertiae* der Materie nicht überwunden werden kann. Wäre der angenommene Umstand richtig, so würden sich diese flüssigen Körper wenigstens wie Nichtleiter für den momentanen Strom der Frictionselectricität verhalten.

Diese Naturforscher nehmen auch an, dass, wenn ein und derselbe hydroelectrische Strom nach einander durch mehrere einzelne zusammengesetzte flüssige Körper geht und sie zersetzt, die relative Anzahl von getrennten Atomen oder Mischungsgewichten bei allen gleich ist, aus welchen verschiedenen Grundstoffen sie auch zusammengesetzt sein mögen; so dass nach dieser Annahme derselbe electricische Strom, welcher ein Atom Silber von einem Atom Sauerstoff scheidet, auch ein Atom Kalium von einem Atom Sauerstoff trennt, während die erstere Verbindung eine der losesten, die letztere eine der festesten ist, die wir kennen. Als factischen Beweis dafür führt Faraday an, dass ein und derselbe hydroelectrische Strom, der zuerst durch Wasser und hernach durch geschmolzenes Chlorblei gegangen ist, aus beiden an der negativen Seite

gleiche Mischungsgewichte Blei und Wasserstoff abgeschieden habe. Die Vereinigungskraft zwischen Blei und Chlor und zwischen Sauerstoff und Wasserstoff sind der Grösse nach nicht bedeutend von einander verschieden; ausserdem sind die Versuche mit zu kleinen Quantitäten angestellt, um aus den gefundenen Quantitäten ein Resultat ziehen zu können, welches sich allgemein auf alle Verbindungen anwenden liesse, sie mögen auf grosser oder kleiner Vereinigungskraft beruhen. Es ist durchaus zu früh, auch nur vermuthungsweise die Zulässigkeit dieses Resultates für ein allgemein geltendes Naturgesetz anzunehmen. Gleichwohl hat man schon angefangen, dies zu thun, und hat es das Gesetz der fixen electrolytischen Actionen genannt. Es zeigt sich sogleich, dass dieses Gesetz auf dem angenommenen Satze beruht, dass ein flüssiger Körper den electricen Strom nicht anders als durch Trennung der Bestandtheile leiten könne; aber wenn dies, wie wir sahen, nicht als eine Naturnothwendigkeit angenommen werden kann, und wenn geschmolzene Körper in dem Maasse ihres grösseren Leitungsvermögens und dem ungleichen Grade von Vereinigungskraft, die ihre Bestandtheile zusammenhält, einem grösseren oder kleineren Theile des electricen Stromes den Durchgang gestatten, ohne dass dieser Theil Zersetzung bewirkt, so findet keine Vergleichung statt zwischen der Quantität dessen, was in ungleichen Körpern getrennt wird, und der Grösse des Stromes. Das Gesetz der fixen electrolytischen Actionen erfordert ausserdem eine Menge von Annahmen, welche die Wahrscheinlichkeit gegen sich haben, wie z. B. dass keine anderen Verbindungen als die der ersten Ordnung von dem electricen Strome getrennt werden können, und dass, wenn die Versuche zeigen, dass auch andere zerlegt werden, dies secundär ist infolge des Vereinigungsstrebens des Wasserstoffs an der negativen, und des Sauerstoffs an der positiven Seite, indem diese hier, so wie sie aus dem Wasser frei werden, neue Verbindungen eingehen;—Schlüsse,

die nur einer kleinen Anwendung von Logik bedürfen, um verworfen zu werden.“

Wenn man die Grösse der Faraday'schen Entdeckung und die Genialität seiner Forschung würdigen will, muss man sich diese Kritik gegenwärtig halten.

Wie Berzelius sich den Vorgang der Electrolyse, welcher für sein electrochemisches System von fundamentaler Bedeutung war, und auf welchen er eingehende Studien verwandt hatte, im Einzelnen dachte, findet sich p. 94. Nachdem er als Beispiel das Verhalten der wässrigen Lösung von schwefelsaurem Kali während des Durchganges des Stromes beschrieben und die Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, des Salzes in Schwefelsäure und Kaliumoxyd angegeben, fährt er fort:

„Enthält dagegen die Flüssigkeit ein Salz aufgelöst, dessen einer oder beide Bestandtheile sich leichter zersetzen lassen als Wasser, und ist die Lösung nicht zu verdünnt, so bleibt das Wasser unverändert und es wird der leichter zersetzbare Körper in seine Bestandtheile zerlegt. Enthält die Flüssigkeit ein lösliches Salz von Bleioxyd oder Kupferoxyd z. B. essigsaures Bleioxyd oder schwefelsaures Kupferoxyd, so wird sowohl das Salz als das Metalloxyd zersetzt, das Metall des letzteren geht allein zu *N* und setzt sich darauf ab, während die Säure und der Sauerstoff zu *P* gehen, von denen die erstere in der Flüssigkeit aufgelöst und um *P* angesammelt bleibt, der letztere aber in Gasform weggeht. Alle aufgelösten Verbindungen der ersten Ordnung, die aus Sauerstoff und einem anderen Grundstoff bestehen, werden in der Art zersetzt, dass der Sauerstoff auf dem positiven und der andere Grundstoff auf dem negativen Leiter frei wird. Solange die Vereinigungskraft zwischen dem Wasserstoff und Sauerstoff grösser ist als zwischen den Bestandtheilen des im Wasser aufgelösten Körpers, so wird dieser allein zersetzt, wenn nicht der electriche Strom sehr stark und die Quantität des Aufgelösten gering ist; gewöhnlich wird vorzugsweise der Körper zersetzt, dessen Bestandtheile unter

sich die schwächste Vereinigungskraft haben. Enthält daher das Wasser Körper aufgelöst, zwischen deren Bestandtheilen die Vereinigungskraft grösser ist als zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, so wird nur das Wasser zersetzt. Im Uebrigen ist zu bemerken, dass auch hier gilt, was oben bereits über die Modification der Vereinigungskraft durch die Masse gesagt wurde; so dass, wenn ein Körper mit Bestandtheilen von sehr grosser Vereinigungskraft in überwiegender Menge vorhanden ist, auch dieser zugleich mit dem Wasser zersetzt wird, und es gibt keine chemische Verbindung, deren Vereinigungskraft der Kraft des electrischen Stromes, die Bestandtheile zu trennen, widersteht, wenn die Umstände dazu angemessen sind.“

Seite 96 heisst es dann weiter:

„Der Sauerstoff geht stets und ohne Ausnahme an den positiven Pol, Kalium stets und ohne Ausnahme an den negativen. Andere Grundstoffe sind nicht so bestimmt an einen gewissen Pol gebunden, sondern sie gehen, wenn sie sich in Verbindung mit einem anderen Grundstoff befinden, der grössere Neigung als sie hat zum positiven Pole zu gehen, an den negativen, wenn sie auch in andern Fällen und in Verbindung mit einem weniger positiven Grundstoff selbst zu dem positiven gehen oder umgekehrt. Die Seite, nach welcher sie gehen, hängt also gänzlich von dem Grundstoff ab, mit dem sie verbunden sind; wird z. B. Stickstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff (in der Salpetersäure) geschieden, so geht er zur negativen Seite und der Sauerstoff zu der positiven; wird der Stickstoff aber aus seiner Verbindung mit Wasserstoff (dem Ammoniak) abgeschieden, so geht er zu der positiven Seite und der Wasserstoff zu der negativen. Trennt man in der concentrirten Schwefelsäure den Schwefel vom Sauerstoff, so geht der Schwefel zu der negativen Seite; wird er aber aus einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium abgeschieden, so geht er zu der positiven.

Bemerkenswerth ist, dass zusammengesetzte Körper organischen Ursprungs, die in einer grossen Zahl von

Atomen drei oder vier einfache Grundstoffe miteinander verbunden enthalten, in Lösungen von Wasser besser der Zersetzung durch den electrischen Strom widerstehen, als unorganische Verbindungen, so dass das Wasser allein zersetzt wird. Dies kann jedoch darauf beruhen, dass sie ihm noch nicht unter solchen geeigneten Umständen ausgesetzt worden sind, unter denen ein leichter zersetzbarer Körper, wie z. B. Wasser, nicht in zu grossem Ueberschuss gegenwärtig, oder unter denen der electrische Strom stark genug war.

Man gibt auch an, dass zusammengesetzte Körper unorganischer Art um so schwerer durch den electrischen Strom zersetzbar seien, je höher die Ordnung ist, zu der sie gehören. Dies ist jedoch noch nicht so hinreichend untersucht, dass sich etwas mit völliger Gewissheit darüber sagen liesse.“

§. 4. Diese Citate charakterisiren besser, als meine Worte vermocht hätten, die Lage der electrochemischen Forschung zur Zeit, als ich meine Arbeiten begann.

Berzelius war, indem er sowohl das electrolytische Gesetz, wie die übrigen Resultate Faraday's verwarf, ganz consequent; denn beide stehen in vollem Widerspruche mit der Auffassung, welche am Ende des vorigen Jahrhunderts über das Wesen der chemischen Verbindung durch die Erfolge des Newton'schen Gesetzes in der Astronomie und durch den Einfluss von Laplace auf Lavoisier und Berthollet sich gebildet hatte, und welche von dem schwedischen Forscher ohne principielle Aenderung seinem electrochemischen System zu Grunde gelegt war. Ich lasse wieder letztern selbst seine Grundanschauung aussprechen<sup>1)</sup>:

„Je grösser die Polarität bei einem Körper ist, um so mehr prädominirt in demselben Verhältniss die eine Polkraft, um so grösser ist auch sein Vereinigungsstreben zu andern Körpern, besonders solchen, welche die entgegengesetzte Polarität vorherrschend haben. Der stärkste electropositive

---

1) Lehrbuch I. p. 106.

Körper, das Kalium, vereinigt sich mit dem stärksten electronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer grösseren Kraft, als wodurch irgend eine andere Verbindung zusammengehalten wird, und diese Vereinigungskraft wird direct von keiner andern Kraft als der des electrischen Stromes überwunden. Indirect und durch Zusammenwirken mehrerer anderer Kräfte kann sie jedoch auf andere Weise überwältigt und Kalium und Sauerstoff voneinander getrennt werden, wie ich beim Kalium zeigen will.“

Bunsen, welcher das electrolytische Gesetz Faraday's als richtig betrachtete, aber daneben den chemischen Standpunkt von Berzelius festhielt, gerieth dadurch bei der Deutung seiner electrochemischen Erfahrungen in vollen Widerspruch mit ersterem.

„Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen“, schreibt er an Poggendorff<sup>1)</sup>, „übt die Dichtigkeit des Stroms aus, d. h. die Stromstärke dividirt durch die Polfläche, an der die Electrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stroms, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reducirenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengtheile des vom Strome durchflossenen Electrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchloridgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduction des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird.“

§. 5. Den Ausgangspunkt für meine electrochemischen Arbeiten<sup>2)</sup> bildet die Thatsache, dass eine Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$  beim Durchgange des Stromes an der Kathode sich

---

1) Pogg. Ann. XCI. p. 619.

2) c. erste Mittheilung Pogg. Ann. LXXXIX. p. 177. (1853.)



verdünnt. Daniell und Miller hatten derselben bereits Aufmerksamkeit geschenkt. Als sie nämlich gefunden<sup>1)</sup>, dass eine Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , mit welcher die Anodezelle ihres Diaphragmaapparates gefüllt war, während die Kathodezelle verdünnte Schwefelsäure enthielt, bei der Electrolyse nur eine Spur Kupfer an letztere abgab, zogen sie hieraus und aus anderen ähnlichen Resultaten den unrichtigen Schluss, dass Metalle, welche, wie das Kupfer, das Wasser nicht zersetzen, auch bei der Electrolyse nicht wandern, sondern ihren Ort behaupten, und deuteten die Verdünnung, welche die Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$  an der Kathode durch den Strom erleidet, als Bestätigung jenes Schlusses. Pouillet<sup>2)</sup> hatte dieselbe Thatsache bei der Electrolyse einer Goldlösung bemerkt und irrig Speculationen daran geknüpft.

Ich erkannte, wie die Verdünnung keineswegs die Nichtüberführung des Kupfers beweise, sondern im Gegentheil sich vortrefflich benutzen lasse, um die Ueberführungszahlen zu gewinnen. Indem ich die Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$  in einen verticalen Glascylinder brachte, die Kathode in den oberen Schichten, eine Anode von Kupfer, an welcher sich die Flüssigkeit concentrirt, in den unteren aufstellte, hatte ich nicht nur die Bestimmung der Ueberführung ermöglicht, sondern auch die beste Anordnung gewonnen, um die chemischen Veränderungen, welche der Strom an den beiden Electroden bewirkt, vollständig von einander gesondert und einzeln bestimmbar zu erhalten.

Vorsichtig wagte ich mich zuerst nur an solche Salze, deren Metalle das Wasser nicht zersetzen, bei deren Electrolyse daher Berzelius die gleichzeitige Zerlegung des Lösungswassers nicht annimmt, mit andern Worten, bei denen das Lösungsmittel als indifferent galt. Meine erste Mittheilung enthält die ersten Ueberführungszahlen für eine Anzahl Kupfer- und Silbersalze.

---

1) Pogg. Ann. LXIV. p. 39.

2) Pogg. Ann. LXV. p. 474.

Bei der Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$  zeigte ich, dass die Ueberführungszahlen ganz unabhängig von der Stromstärke sind. Ich machte ferner darauf aufmerksam, dass die Verschiedenheit derselben, welche sich in den concentrirten und verdünnten Lösungen herausgestellt hatte, nicht durch eine gleichzeitige Wasserzersetzung von irgend einer Erheblichkeit bedingt sein könne. Denn die Lösungen sind an der Kathode nach der Electrolyse ebenso neutral, wie vor derselben. Es war daher das Metall (Cu, Ag) genau um ein Aequivalent mehr hier vorhanden, wie der Rest des Salzes ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_6$  u. s. w.) Die Electrolyse hatte unbestreitbar nur das Salz betroffen und als Ionen ganz im Sinne der Davy'schen Salztheorie das basische Metall und den zusammengesetzten Salzbildner benutzt.

§. 6. Meine zweite Mittheilung<sup>1)</sup> bringt die Verallgemeinerung dieses Resultates. Der Schwerpunkt meiner ganzen Untersuchung liegt im §. 10 (p. 10).

Um für irgend einen gegebenen löslichen Electrolyten sowohl die Ionen, also die directe Zersetzung, wie die Ueberführungszahlen festzustellen, ist für den Apparat eine solche Anordnung zu treffen, dass die Schichten, welche die Electroden umgeben und in denen allein Aenderungen in der chemischen Zusammensetzung und der Concentration eintreten, während der Electrolyse durch solche Schichten voneinander getrennt bleiben, welche die ursprüngliche Zusammensetzung qualitativ wie quantitativ bewahren. Der Strom an sich kann, eben weil er in allen Querschnitten von gleicher Stärke ist und daher von jedem der beiden Ionen jedem Querschnitt so viel zuführt, als er ihm in derselben Zeit wegführt, die Zusammensetzung und Concentration der mittleren Schichten nicht direct ändern. Nur die Diffusion und die mechanischen Bewegungen, welche die Gasentwicklung oder hinabsinkende dichtere Theile etc. veranlassen, bewirken Mischung mit den Grenzschichten und Veränderung der mittleren Schichten.

---

1) Pogg. Ann. XCVIII. p. 1. (1856.)

ten. Wählt man den Apparat so, dass die mittleren Schichten unverändert bleiben, und legt in eine derselben die Spaltungsstelle, so sind in jedem der beiden Theile alle Veränderungen, welche der Strom bewirkt hat, erhalten und lassen sich durch die Methoden der quantitativen chemischen Analyse feststellen.

Richten wir für einen der beiden Theile (theoretisch ist es gleichgültig, welchen wir wählen, da sie sich zur ursprünglichen bekannten Lösung ergänzen) die Analyse auf diejenigen beiden Bestandtheile des an der Trennungsstelle gewesenen Electrolyten, welche wir für seine Ionen halten, so dürfen, wenn dies der Fall war, die gefundenen Gewichtsmengen derselben nicht mehr in dem Verhältnisse, in welchem sie in der Verbindung vereinigt waren, zu einander stehen. Von dem einen Bestandtheile muss eben ein solcher Ueberschuss über die Quantität, mit welcher die Menge des andern ursprünglich verbunden war, gefunden werden, der gerade äquivalent der Gewichtsmenge Silber ist, welche derselbe Strom im gleichzeitig eingeschalteten Silbervoltameter aus  $\text{NO}_3\text{Ag}$  reducirt hat. Dadurch wird also die directe Zersetzung, welche der Electrolyt durch den Strom erfährt, unzweideutig festgestellt. Ist dieselbe aber bekannt, so ergibt sich von selbst, welche chemischen Vorgänge an den Electroden als secundäre zu bezeichnen sind.

Dehnt man die quantitative Bestimmung auch auf das Lösungsmittel dieses Theiles aus, und dazu bedarf es blos der Wägung seiner gesammten Masse nach der Trennung und vor der Analyse, so erhält man die Daten, aus denen sich durch die elementarste Rechnung die Ueberführungszahlen bestimmen lassen.

Nach diesem so einfachen und unzweifelhaft richtigen Principe sind die von mir benutzten Apparate zusammengesetzt.

§. 7. Absichtlich theilte ich in meiner zweiten Mittheilung nur die Ergebnisse mit, welche die wässerigen Lösungen einiger Kalium- und Ammoniumsalze geliefert

hatten. Bei den benutzten Verbindungen ( $\text{ClK}$ ,  $\text{SO}_4\text{K}$ ,  $\text{BrK}$ ) lassen sich beide Bestandtheile durch die quantitative Analyse genau bestimmen, und die Ueberführungszahlen bleiben in concentrirten wie verdünnten Lösungen dieselben. Bei  $\text{ClK}$  dehnte ich die Untersuchung auf eine Lösung aus, die auf 1 Gewichtstheil Salz 450 Gewichtstheile Wasser, also auf 1 Aequivalent  $\text{ClK}$  gegen 3700 Aequivalente  $\text{HO}$  enthielt. Die gewonnenen Bestimmungen liefern mit einer Genauigkeit, die nirgends unter die Fehlergrenzen der quantitativen Analyse sinkt, Zahlen, welche beweisen, dass nach der Electrolyse die Gewichtsmenge des  $\text{Cl}$  oder  $\text{SO}_4$  an der Anode in einem Ueberschusse über die mit dem dort vorhandenen Kalium äquivalente Menge sich befindet, welche mit der gleichzeitig im Silbervoltameter reducirten Silbermenge äquivalent ist. Neben der Zersetzung des  $\text{ClK}$ ,  $\text{SO}_4\text{K}$  findet also keine nachweisbare Zersetzung des Wassers selbst in jener so verdünnten Lösung statt.

Ja bei der so einfachen Anordnung, welche mein electrolytischer Apparat für diese Salze besitzt, bedarf es für denjenigen, welcher nur einige Erfahrungen in der Chemie hat, gar keiner quantitativen Analyse, um dieses fundamental wichtige Resultat sogleich zu erkennen. Die Anode besteht aus amalgamirtem Cadmium und ist in den unteren Schichten der Lösung  $\text{ClK}$  aufgestellt. Sie bleibt während der Electrolyse auf der Oberfläche glänzend, indem sie sich mit dem Anion zu den leichtlöslichen Salzen ( $\text{ClCd}$ ,  $\text{SO}_4\text{Cd}$ ) verbindet; letztere machen die Flüssigkeit um die Anode specifisch schwerer, lassen sie aber ungetrübt. Fände neben der Electrolyse des Salzes in nur etwas erheblicher Menge diejenige des Wassers statt, so müsste, ausser  $\text{Cl}$  oder  $\text{SO}_4$ , Sauerstoff sich mit dem Cadmium verbinden; das so schwerlösliche Oxyd würde bald einen Ueberzug auf der Oberfläche des Metalles oder eine Trübung in der umgebenden Flüssigkeit hervorbringen und daher vom Auge erkannt werden.

§. 8. Wie contrastiren mit dieser Thatsache die theo-

retischen Vorstellungen von Berzelius und die noch immer herrschenden Ideen der Chemie!  $\text{ClK}$  und  $\text{SO}_4\text{K}$  sind Verbindungen, deren Bestandtheile bezüglich der Grösse der sogenannten Verwandtschaft, mit der sie an einander gebunden sein sollen, von keinen andern übertroffen werden. Und dennoch sucht sich dieselben der electrische Strom für seine Fortpflanzung aus, wenn sie nur in winziger Menge zwischen grossen Quantitäten von Wasser vorkommen. Er muss sie zu dem Ende in ihre Bestandtheile  $\text{Cl}$  und  $\text{K}$ , oder  $\text{SO}_4$  und  $\text{K}$  zerlegen und diese Ionen zwischen den unverändert bleibenden Moleculen Wasser bewegen. Ihre relativen Geschwindigkeiten erscheinen unabhängig von der Zahl der Wassermoleculé, zwischen denen sie gesondert vorbei gehen. Und doch zersetzt das Kalium, welches hier als Ion so indifferent gegen die Moleculé des Wassers sich verhält, wenn es den freien Zustand angenommen hat, das Wasser sogleich auf das Energischste und scheidet den Wasserstoff ab.

Noch wunderbarer aber wird dieses Schauspiel, wenn wir beachten, dass wir für die Spaltung jener Salze keineswegs, wie man so oft noch irrthümlich annimmt, jener grossen Zahl galvanischer Elemente, mit welchen H. Davy zuerst die Alkalimetalle isolirte, bedürfen. Das schwächste Thermoelement bewirkt proportional der Stärke und der Dauer seines Stromes jene Spaltung und Ueberführung, sobald wir nur Sorge tragen, dass ein Strom überhaupt zu Stande kommen kann, dass er die Ionen  $\text{Cl}$  und  $\text{K}$  oder  $\text{SO}_4$  und  $\text{K}$  nicht in den freien Zustand zu versetzen braucht. Dieses bewirken wir aber leicht, wenn wir die Lösung der Kaliumsalze z. B. zwischen Lösungen von  $\text{SO}_4\text{Zn}$ , in denen amalgamirte Zinkplatten als Electroden dienen, einschalten.

Nach den verdienstvollen Widerstandsbestimmungen von F. Kohlrausch<sup>1)</sup>, welche mich von der einst übernommenen Verpflichtung<sup>2)</sup> entbinden, zeigen endlich die

1) Pogg. Ann. CLIV. p. 1.

2) c. Anfang meiner dritten Mittheilung Pogg. Ann. CVI. p. 337.

wässerigen Lösungen dieser Salze, deren Ueberführungszahlen so gut wie unabhängig von der Concentration sind, ein electrisches Leitungsvermögen, welches proportional der Anzahl der Salzmoecüle ist, die in der Einheit des Lösungsvolumens enthalten sind.

§. 9. In meiner dritten Mittheilung<sup>2)</sup> bemühte ich mich, für die Repräsentanten aller löslichen Electrolyte die Ionen festzustellen und dadurch die grossen Lücken in der damaligen Electrochemie auszufüllen.

Die Chemiker geben denjenigen Verbindungen, von denen sie aus Erfahrung wissen, dass ihre Moecüle in flüssigem Zustande, insbesondere in Lösung, bestimmte Theilbestandtheile stets mit denen gleichconstituirter Verbindungen austauschen, den gemeinsamen Namen Salze. Die qualitative und quantitative Analyse beruht in ihren Methoden vorzugsweise auf diesem Austausch der salzartigen Verbindungen. H. Davy hat zuerst die Bestandtheile der Salze, zwischen welchen dieser Austausch sich vollzieht, richtig erkannt.

Ich habe nun dort gezeigt, dass von allen chemischen Verbindungen die Salze allein Electrolyte sind, dass nur für sie das Faraday'sche Gesetz gilt. Ferner habe ich daselbst für alle Electrolyte, bei welchen die qualitative Analyse beide Ionen zu bestimmen gestattete, dargethan, dass letztere gerade diejenigen beiden Theilbestandtheile sind, denen die Davy'sche Theorie jene Rolle beim Austausch zuertheilt.

Eine solche Uebereinstimmung fundamentaler That-sachen kann kein Zufall sein.

Aus der grossen Zahl von Beispielen, welche meine dritte Mittheilung enthält, sei mir an dieser Stelle zwei hervorzuheben erlaubt.

Das Verhalten der Doppelsalze ( $\text{AgCy} + \text{K Cy}$ ), ( $\text{Pt Cl}_2 + \text{NaCl}$ ) u. a. gegen den Strom zeigt sehr schlagend, von welchem Umstande der electrolytische Charakter der Ver-

---

1) Pogg. Ann. CVI. p. 337. (1859).

bindung abhängig ist. Jeder Chemiker weiss, dass sich diese Salze beim Austausche gegen andere Salze stets in K, Na und die Reste  $\text{AgCy}_2$ ,  $\text{PtCl}_3$  etc. spalten. Dieselben Theilbestandtheile habe ich als ihre Ionen nachgewiesen. Der Strom braucht daher, um seine Fortpflanzung zu erzielen, blos Richtung jenem stets vorhandenen Austausche zu geben. Ganz anders wäre seine Anstrengung, wenn er dem Rathe von Berzelius folgen, jene grosse Zahl von Moleculen, die zwischen den Electroden liegen, in Ag und  $\text{KCy}_2$  oder Pt und  $\text{NaCl}_3$  spalten und diese Theilbestandtheile in Bewegung setzen wollte. Entgegengesetzt gestalten sich für ihn die Verhältnisse an der Kathode. Anstatt den Zustandswechsel des Kaliums zu bewirken, lässt er hier die äquivalenten Mengen von Ag oder Pt und in verdünnter Lösung von Wasserstoff frei werden. Denn da letztere einer weit kleineren latenten Wärme bedürfen, so braucht er einen weit kleineren Theil seiner electromotorischen Kraft zu opfern.

Das andere Beispiel, welches eine Erwähnung verdient, ist das Chloruranyl. Die p. 391 mitgetheilten Ergebnisse der Electrolyse rechtfertigen vollständig die schöne Theorie von Peligot und lehren, dass ganz entgegen der Auffassung von Berzelius der Sauerstoff, welcher das electro-negativste aller Elemente sein soll und stets am positiven Pole nach ihm erscheinen muss, mit dem Uran zum negativen Pole wandert.

§. 10. Die electrolytischen Thatfachen, welche ich festgestellt habe, lehren unzweideutig, dass die Wärmeentwicklung bei der Verbindung und der Zusammenhalt der Bestandtheile in der Verbindung nicht in der Abhängigkeit von Ursache und Wirkung stehen. Die von fast allen Chemikern noch immer festgehaltene Auffassung, dass, je grösser jene erscheint, desto stärker dieser ist, befindet sich in vollem Widerspruche mit dem Vorgange der Electrolyse. Hier zeigen sich diese beiden Momente gesondert und ohne Abhängigkeit voneinander. Als electromotorische Kraft erscheint die Wärmeentwickel-

lung und im Leitungswiderstande der flüssigen Verbindung offenbart sich die Beweglichkeit der Bestandtheile.

Zu den vortrefflich leitenden Electrolyten gehören fast alle Kaliumverbindungen, welche gegenwärtig bekannt sind. Dieselben enthalten diejenigen Ionen, welche bei der Vertauschung des freien Zustandes mit demjenigen, den sie in der Verbindung haben, die stärkste Wärmeentwicklung von allen Stoffen geben. Infolge davon vermag kein anderes Metall bei niederer Temperatur das Kalium aus seinen Verbindungen in den freien Zustand zu versetzen, während umgekehrt das freie Kalium alle Metalle und die meisten anderen Stoffe aus ihren Verbindungen verdrängt.

Wenn bei der Electrolyse von Kaliumsalzen die Ionen an den Electroden frei werden, so entsteht daher die stärkste Polarisation, welche wir kennen. Ist die electromotorische Kraft derselben auch noch nicht bestimmt, sie wird gemäss der von Joule erkannten Abhängigkeit von der Grösse jener Wärmeentwicklung diejenige von vier Daniell'schen Elementen nicht viel übersteigen. Um daher die Electrolyse irgend eines Electrolyten auch unter den ungünstigsten Umständen, wenn beide Ionen frei werden, zu veranlassen, werden wir nirgends einer Kette bedürfen, deren electromotorische Kraft die ebengenannte zu übertreffen braucht. Bleiben dagegen die Ionen des Electrolyten in dem Zustande, den sie in der Verbindung haben so genügt zur Electrolyse, wie schon bemerkt, das schwächste Thermoelement.

Diesen Thatsachen gegenüber vermochte ich den von manchen Forschern festgehaltenen Glauben, dass der chemische Process ein Anziehungsphänomen im Sinne des grossen Newton sei, und dass die bei demselben auftretende Wärme „die Quantität derjenigen lebendigen Kraft sei, welche aus der bestimmten Quantität der chemischen Anziehungskräfte hervorgebracht werde“ nicht zu bewahren. Das Studium der Electrolyse hat mich frühzeitig der



Lehre Boscovich's<sup>1)</sup> entfremdet und den Ansichten Faraday's zugeführt.

Stahl mit seiner phlogistischen Theorie steht meinem Gefühle nach der Wahrheit viel näher als Laplace, Lavoisier und Berthollet, sobald wir das Phlogiston nicht als Materie, sondern als lebendige Kraft deuten. Die lebendige Kraft der intramolecularen Bewegung, welche Elemente wie K und Cl im unverbundenen Zustande besitzen, geht zum Theil denselben als Wärmebewegung bei dem so räthselhaften Vorgange, den wir chemische Verbindung nennen, verloren. Dadurch haben aber diese Stoffe ganz andere Eigenschaften gewonnen. Sie verhalten sich jetzt bei der Fortpflanzung des electrischen Stromes, wie sie sich in dem bekanntesten und gemeinsten aller chemischen Vorgänge, bei dem Austausch gegen andere Salze in derselben Lösung zeigen. Wenn dem Chlorkalium das essigsäure Silber begegnet, so entzieht das schwache Ag dem starken K das starke Cl; das Kalium muss sich mit dem schwachen Anion der Essigsäure begnügen. Die Wassermoleculé bleiben an diesem Vorgange des Salzaustausches ebenso unbetheiligt, wie bei demjenigen der Electrolyse.

Längst waren vorurtheilsfreie Chemiker, wie Gay-Lussac, Williamson, zur Einsicht gekommen, dass dieser Austausch der Salze nicht als Wahlverwandschaft gedeutet werden kann, sondern dass Salze diejenigen chemischen Verbindungen sind, welche ununterbrochen ihre Bestandtheile gegeneinander austauschen und dadurch von den anderen Verbindungen, welche zur Zersetzung noch besonderer Bedingungen bedürfen, sich unterscheiden.

Die Allotropien, welche gegenwärtig bereits für so viele unzerlegbare Stoffe bekannt sind, machen es wahrscheinlich, dass die Wärme allein die Veränderung in den Eigenschaften bedingt. Denn dieselbe Materie der Kohle, des Phosphors u. a. m. zeigt in den isomerischen Zuständen, welche sie unter Aufnahme oder Abgabe von Wärme

---

1) c. Th. Young. A course of Lectures on natural philosophy; new edition by Kelland. (1874). p. 471.

annimmt, ebenso grosse Unterschiede in den Eigenschaften, als sie sonst nur durch die chemische Verbindung mit andern Substanzen gewinnt. Der electriche Strom, welcher an den Electroden für jedes Ion diese ausserordentliche Metamorphose, diesen grossartigen Zustandswechsel bewirkt, muss zum mächtigsten Hilfsmittel der Forschung werden, wenn sie einst diesen Vorgang an den Electroden dem Wesen nach besser wie heute ergründet hat, und infolge davon modificirend in denselben eingreifen kann.

Als das wichtigste Ergebniss meiner mühevollen und zeitraubenden Analysen betrachte ich den Nachweis, dass die so räthselhafte potentielle Energie in der Natur bei den unverbundenen chemischen Stoffen nicht in der Arbeit von Anziehungskräften bestehen kann, wenn sie auch in Arbeitseinheiten gemessen werden muss. Für die Entwicklung ist es unumgänglich nöthig, die Grenzen unseres sichern Wissens überall bestimmt zu bezeichnen. Das offene Bekenntniss, dass wir das Wesen des chemischen Processes nicht verstehen, dass wir mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln nur die Massen der Bestandtheile in der Verbindung unverändert erkennen und über die Eigenschaften, welche sie behalten haben, nichts Bestimmtes anzugeben vermögen, ist dem Fortschritt förderlicher, wie die Behauptung, dass jeder Vorgang in der Natur dem Wesen nach ein Anziehungsphänomen im Sinne Newton's sei. Heute, wo Mathematiker, wie W. Thomson, Helmholtz, Maxwell, das Verdienst Faraday's, welcher diesen Satz bekämpft und das Jahrhundert daran erinnert hat, dass schon Leibnitz denselben als scholastisch bezeichnete, offen anerkennen, darf meine vor 20 Jahren bezüglich des chemischen Processes aus den electrolytischen Thatfachen gezogene Folgerung bei den Physikern und Chemikern keinen Anstoss mehr erregen.

§. 11. Faraday hat zuerst erkannt, dass bei der Electrolyse einem stets vorhandenen Vorgange blos Richtung nach entgegengesetzten Seiten verliehen ist. Nr. 517 seiner Experimentaluntersuchungen<sup>1)</sup> lautet:

1) Pogg. Ann. XXXII. p. 431.

„Blos nach den Thatsachen zu urtheilen, gibt es nicht den geringsten Grund, das Wesen, welches in dem, was wir in Metallen, geschmolzenen Körpern, feuchten Leitern oder selbst in Luft, in Flammen und verdünnten elastischen Mitteln einen electricischen Strom nennen, vorhanden ist, als ein zusammengesetztes oder complicirtes zu betrachten. Es ist niemals in einfachere oder elementarere Wesen zerlegt worden, und lässt sich vielleicht am besten betrachten als die Axe einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke, aber entgegengesetzte Wirkungen ausübe.“

und Nr. 518: „Was die electrochemische Zersetzung betrifft, so scheint mir, dass der Effect hervorgebracht wird durch eine in Richtung des electricischen Stromes ausgeübte innere Corpuscularaction und dass sie herührt von einer Kraft, die entweder der chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des electricischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch dass die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einfluss des electricischen Stromes, parallel seinem Laufe in der einen Richtung verringert, geschwächt oder theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dass die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen.“

Wie sehr ich auch mit dem Grundgedanken der von Clausius<sup>1)</sup> aufgestellten Theorie der Electrolyse, welcher derjenige von Gay-Lussac und Williamson ist, einverstanden war, gegen die unnatürliche scholastische Maschinerie der herrschenden Theorie zweier besonderer electricischen Fluida, durch welche er den Vorgang der Electrolyse im einzelnen zu Stande kommen lässt, musste ich mich erklären.

---

1) Pogg. Ann. CI. p. 338.

Die Electrolyte besitzen nur eine electrolytische Leitung; der schwächste Strom, welcher sie durchfließt, zeigt sich überall, wo die chemischen Erkennungsmittel zum Nachweis ausreichen, dem Faraday'schen electrolytischen Gesetze folgsam. Ein Leitungsvermögen, wie es den Metallen von der herrschenden Theorie zuertheilt wird, und dessen Clausius bedarf, um jene Fluida auf die Oberfläche des Electrolyten zu bringen und sie von dort ihre actio in distans auf die Ionen, welche wieder in gleichgrosse Atmosphären jener Fluida gehüllt sein müssen, ausüben zu lassen, ist nicht nachweisbar. Der Behauptung, welche Berzelius im obigen Citate über die metallische Leitung der Electrolyte ausspricht, welche später auch Quincke<sup>1)</sup> wieder vorgebracht hat, entsprechen nicht die thatsächlichen Verhältnisse. Denn das geringe Leitungsvermögen, welches viele Electrolyte noch behalten, wenn sie den beweglichen flüssigen Zustand mit dem starren vertauscht haben, ist ein electrolytisches, soweit die Erkennung möglich ist. In meiner Erstlingsarbeit<sup>2)</sup> habe ich für  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{AgS}$  gezeigt, dass sie im festen Zustande electrolytisch leiten, und dass parallel der Erweichung, die sie lange vor der eigentlichen Schmelztemperatur erleiden, die Zunahme ihres Leitungsvermögens beim Erwärmen geht. Beetz, Buff, E. Wiedemann, haben später dasselbe an anderen Electrolyten nachgewiesen. Gross<sup>3)</sup> hat im Laboratorium von Helmholtz in gleicher Weise in der letzten Zeit bei einer grossen Zahl fester Salze die electrolytische Leitung durch Nachweis des Polarisationsstromes dargelegt.

Freuen wir uns, dass die Electrolyse den dichten Schleier, der das Wesen des electrischen Stromes deckt, lüftet, und dass der räthselhafte nach zwei entgegengesetzten Richtungen sich geltend machende Vorgang wenigstens hier als nothwendig begriffen werden kann. Ich hoffe für

---

1) Pogg. Ann. CXLIV. p. 11.

2) Pogg. Ann. LXXXIV. p. 1.

3) Monatsber. d. Berl. Akad. 1877. p. 500.

die Electricitätsleitung der Gase in meiner dritten Mittheilung neue Thatsachen und Gesichtspunkte bald bringen und zeigen zu können, dass auch hier blos die Materie des Gases und keine besonderen Fluida in Betracht kommen. Die Kritik, welche meine beiden erschienenen Mittheilungen erfahren haben, werde ich alsdann einer eingehenden Besprechung unterwerfen. Bei den Metallen ist vorläufig noch wenig Aussicht, dem Wesen des Leitungsvorganges durch die Beobachtung näher treten zu können, da dieselben nur eine Temperaturänderung zeigen. Dieses kann erst erfolgen, wenn die Wärmebewegung selbst der Art nach besser ergründet ist.

Vermag ich nicht zwei electricische Fluida als Träger der Erscheinungen anzunehmen, so kann ich noch weniger einem derselben oder dem Aether der Optik diese Rolle zuerkennen. An der Deutung der electrolytischen Thatsachen, welche materielle Träger haben, müssen alle solche Erklärungen unnatürlich werden und scheitern.

Die Theorieen sind, ganz wie Prophezeiungen, stets der Summe von Thatsachen angepasst, über welche man zur Zeit ihrer Aufstellung verfügte. Dass sie von diesen Rechenschaft geben können, darf nicht als Beweis ihrer Richtigkeit angeführt werden. Wirkliche Bedeutung gewinnen sie erst, wenn sie logische Folgerungen gestatten, welche den Kreis der Thatsachen erweitern. Diese Probe hat die Theorie der electricischen Fluida nicht bestanden. Die vielen neuen fundamentalen Thatsachen, welche seit der Aufstellung der herrschenden Theorie das electricische Gebiet so ausserordentlich erweiterten, dasselbe mit fast allen anderen Zweigen der exacten Forschung verknüpften und ihm universelle Bedeutung ertheilt haben, sind empirisch gefunden worden. Der grösste Entdecker aller Zeiten, er, der die Grenzen des electricischen Wissens so ausserordentlich erweiterte, den also die Natur mit dem feinsten Gefühl für die Wahrheit auf diesem Gebiete austattete, Faraday, wurde der entschiedenste Gegner jener scholastischen Annahmen.

Wäre die Atmosphäre unserer Erde stets mit Wasserdämpfen gesättigt, so würde die Entwicklung der electrischen Wissenschaft einen anderen Gang genommen haben. Vor den Erscheinungen der sogenannten statischen Electricität wäre man auf die Thatsachen der Electrolyse aufmerksam geworden. Man würde nämlich beachtet haben, wie der Wasserstoff das Kupfer, Silber etc., welche ein Zinkstückchen beim Eintauchen in die bezüglichen Salzlösungen reducirt, an der Oberfläche eines an sich indifferenten Metalles, wenn dieses irgendwo das Zink berührt, erscheinen, und wäre so dem electrischen Strome zuerst begegnet. Niemand würde es dann eingefallen sein, bei der Formulirung der electrolytischen Erscheinungen neben den chemischen Stoffen noch zwei Fluida als Träger aufzustellen. Den Thatsachen der sogenannten statischen Electricität wäre keine andere Deutung geworden, als diejenige, welche Faraday zuerst in der elften Reihe seiner Experimental-Untersuchungen niedergelegt hat.

§. 12. Die Annalen von Poggendorff enthalten die Kämpfe, welche ich für die Vertheidigung der Ergebnisse meiner electrochemischen Arbeiten führen musste. Magnus trat für die Auffassung seines Lehrers Berzelius ein und bemerkte nicht den vollen Widerspruch, in welchem die von mir gefundenen, so leicht zu controlirenden Thatsachen mit derselben standen. Buff, welcher damals die Aufgabe übernommen hatte, die Resultate der physikalischen Forschung im Jahresberichte den Chemikern auszüglich mitzutheilen, verstand die Ueberführungsverhältnisse nicht und wollte mir in dem Referate über meine zweite Mittheilung die größten Fehler nachweisen. Als ich dieselben zurückwies, wurde meine für die Chemiker inhaltreiche dritte Mittheilung nur noch einer Titelanzeige<sup>1)</sup> gewürdigt. Diese Handlungsweise und der Umstand, dass die damaligen ausländischen Berichterstatter meine Aufsätze vollständig

---

1) Jahresber. 1859 p. 39.

ignorirten, hatten zur Folge, dass meine Arbeiten in chemischen Kreisen lange Zeit absolut unbekannt geblieben sind. Wie sich leicht aus der heutigen Literatur nachweisen lässt, huldigen die Chemiker mit wenigen Ausnahmen bezüglich der Electrolyse noch immer den Irrthümern von Berzelius und lassen in ihren Theorien diese fundamental wichtige Erscheinung und das Faraday'sche Gesetz unberücksichtigt. Und doch werden alle Erklärungen, welche auf der Stärke der sogenannten Affinität beruhen, durch dasselbe hinfällig und erscheinen demjenigen, welcher sich die unerbittlichen Consequenzen der electrolytischen Thatsachen klar gemacht, als inhaltleere Phrasen.

Dass in physikalischen Kreisen der chemische Process auch noch als Anziehungsphänomen im Sinne von Newton und Berzelius gilt, lehrt der Aufsatz von Quincke: „Ueber die Electrolyse und die Electricitätsleitung durch Flüssigkeiten.“<sup>1)</sup> Bei der Rechnung geht der Verfasser von der Theorie zweier electrischer Fluida aus und nimmt an, dass die Ionen der Electrolyte mit grösserer oder geringerer Kraft an einander gebunden sind. Er kehrt dann die mechanischen Principien vollständig um und setzt die Kraft, mit welcher der Strom die Ionen trennt, proportional ihren mittleren Geschwindigkeiten. Es liegt ihm aber, gerade entgegengesetzt, der Nachweis ob, wie letztere bei der Kraft, mit welcher er die Ionen sich gegenseitig anziehen lässt, den Thatsachen entsprechend entstehen können. Er gelangt zu einer Gleichung, welche zeigt: „dass die Kraft, welche die Ionen desselben Electrolyten zu trennen strebt, um so grösser ist, je grösser die Stromdichtigkeit ist“, und entwickelt §. 62 Betrachtungen, welche den vollen Widerspruch, in dem dieses Resultat seiner Rechnung mit der Wirklichkeit steht, entfernen sollen.

Gegen diese Arbeit früher aufzutreten, hielt ich für überflüssig, da G. Wiedemann in den Nachträgen zur

---

1) Pogg. Ann. CXLIV p. 1.

2. Auflage seiner Lehre vom Galvanismus p. 685 bereits das Ergebniss der Quincke'schen Rechnung als der Wirklichkeit nicht entsprechend kurz zurückgewiesen hatte.

§. 13. Die Arbeit scheint aber bei jüngeren Physikern, welche der Chemie ferner stehen, Beifall gefunden zu haben. Insbesondere scheint eine Betrachtung, welche jener §. 62 enthält, auf die Untersuchung von L. Bleekrode, welche die Veranlassung dieses Aufsatzes geworden ist, von Einfluss gewesen zu sein. Quincke erwartet nämlich daselbst, dass diejenigen Verbindungen, welche bis jetzt als Isolatoren des Stromes aufgetreten sind, Electrolyte werden würden, wenn sie im flüssigen Zustande sehr grossen electromotorischen Kräften, wie sie in der Reibungselectricität und den Inductionsströmen vorliegen, unterworfen würden. Bleekrode wendet bei der Aufsuchung von leitenden Verbindungen, welche keine Salze sind, 20 und 80 Bunsen'sche Elemente, den Inductionsstrom, ja zuletzt die aus 8040 Chlorsilber-Elementen bestehende Batterie von Warren de la Rue und Müller an. Vor ihm hatten schon in dieser Richtung Lapschin und Tichanowitsch mit 900 Bunsen'schen Elementen gearbeitet, ohne unsere Kenntnisse zu erweitern. Auch die Resultate, zu denen Bleekrode gelangt, wären mit wenigen Bunsen'schen Elementen und einem empfindlichen Galvanometer zu erhalten gewesen.

Die Verbindungen, welche als vollkommene Isolatoren für wenige Elemente erscheinen, trotzten auch den 8040 Elementen, wenn nur solche Längen zwischen den Electroden lagen, dass kein Funke sich bilden konnte. Die eigenthümlichen Bewegungen, die Strömungen und das Anhängen der Flüssigkeiten an den Electroden, welche Bleekrode bei Benutzung jener grossen Zahl von Elementen bemerkt und als Vibration beschreibt, sind schon von Faraday mit der Reibungselektromaschine am Terpentinöl beobachtet und studirt.<sup>1)</sup> Ich werde auf diese

1) Nr. 1595—1600 seiner Experimental-Untersuchungen. Pogg. Ann. XLVIII p. 453.



interessante Erscheinung in meiner dritten Mittheilung über die Electricitätsleitung der Gase näher eingehen und hoffe dort zeigen zu können, dass die zersetzende Wirkung, welche die Funkenentladung auf jene Verbindungen ausübt, von der Electrolyse ganz verschieden ist, und dass der dichte flüssige Aggregatzustand ganz ungeeignet ist, um die Verhältnisse dieser electrischen Zersetzung zu studiren. Wenigstens würden dazu Ketten von einer Elementenzahl nöthig, welche sich zur Zahl der grossen Batterie von de la Rue und Müller verhalten, etwa wie die electromotorische Kraft letzterer zu derjenigen, die wir zur electrolytischen Trennung der mit der stärksten sogenannten Affinität geschlossenen Verbindungen bedürfen.

§. 14. Ich will die nähere Besprechung der Arbeit von Bleekrode mit der Auffassung einleiten, die ich mir über den Zusammenhang, in welchem das electrische Verhalten der Salze zu demjenigen der nicht weniger zahlreichen übrigen chemischen Verbindungen steht, gebildet habe. Gemäss dem Satze „Natura non facit saltum“ werden diese beiden Abtheilungen nicht ohne Uebergangsglieder bestehen. Wie alle Eintheilungen der Wissenschaft nur dem Bedürfnisse unseres Auffassungsvermögens entsprechen und nicht absolute Grenzen haben, so wird es auch mit der obigen sein. Die verschiedenen Verbindungen, welche sich in dem chemischen Verhalten noch als Salze bewähren, zeigen bereits bezüglich der Beweglichkeit ihrer Ionen sehr grosse Unterschiede. Die Zahl der Austausche, welche in derselben Menge von Moleculen in der Zeiteinheit stattfinden, wird schon bei den vielen Repräsentanten derselben ausserordentlich verschieden sein. Sie ist ausserdem bei demselben Salze von der Temperatur, der Beschaffenheit des Lösungsmittels und dem Grade der Fluidität überhaupt ganz und gar abhängig und das electrische Leitungsvermögen wird hiermit parallel gehen. Wie man aus den chemischen Erscheinungen keine scharfe Grenze zwischen Salzen und Nichtsalzen ziehen kann, so

geht es auch mit der Unterscheidung von Electrolyten und Isolatoren.

Im §. 66 meiner dritten Mittheilung habe ich gezeigt, dass Verbindungen, welche die Chemiker an die Grenze stellen und über deren Beurtheilung verschiedene Ansichten bestanden haben, unter den günstigsten Bedingungen bezüglich der Fluidität bereits so grosse electriche Widerstände besitzen, dass sich mit Zuverlässigkeit ihre Ionen nicht mehr bestimmen lassen.

Das Wasser im reinen Zustande betrachte ich als als eines der Uebergangsglieder. Wie schwierig es ist, bei denselben zu entscheiden, ob sie noch electrolytisch leiten und zersetzt werden, zeigt eben das Wasser sehr schön. Die winzigste Menge eines Salzes, die Quantität, welche es aus dem Glase des Gefässes, aus den Stäubchen der Luft etc. aufnimmt, genügt, wie F. Kohlrausch noch vor Kurzem dargelegt, und wie ich selbst mich zu überzeugen vielfach Gelegenheit hatte, um das Leitungsvermögen ausserordentlich zu erhöhen. Trotz aller Vorsicht bleibt man zuletzt ungewiss, nach welcher Seite man sich entscheiden soll.

Diese Bemerkung gilt für alle diejenigen Verbindungen, welche Bleekrode leitend fand, und welche die Chemie nicht zu den Salzen rechnet. Es genügt nicht, die Präparate, welche flüssig sind oder sich schmelzen lassen, zwischen zwei Platindrähten dem Strome auszusetzen; denn wenn die Substanz auch für sich isolirt, so wird doch die geringste Verunreinigung durch ein aufgelöstes Salz, die selbst ein erfahrener Chemiker manchmal nicht herausfinden kann, hinreichen, um einen recht grossen Ausschlag an einem Galvanometer bei Benutzung so vieler Elemente zu erzeugen.

Diese allgemeine Behauptung will ich zunächst an einem Beispiele, das der Abhandlung von Bleekrode entnommen ist, rechtfertigen. Buff hat angegeben<sup>1)</sup>, dass

1) Liebig's Ann. CX, p. 257.

die geschmolzene wasserfreie Chromsäure  $\text{CrO}_3$  ein Leiter sei. In meiner dritten Mittheilung findet sich die entgegengesetzte Angabe.<sup>1)</sup> „Ich habe mich überzeugt,“ heisst es daselbst, „dass geschmolzene Chromsäure den Strom von 5 Grove'schen Elementen für ein empfindliches Galvanometer mit astatischer Nadel vollständig isolirt, wenn die geringste Schicht die Platindrähte trennt.“ Hier kann man schon a priori annehmen, dass das Recht auf meiner Seite sein wird, dass ich ein reineres Präparat wie Buff benutzt habe. Da G. Wiedemann aber die Buff'sche Angabe aufgenommen und Bleekrode dieselbe bestätigt hat, so wiederholte ich den einfachen Versuch.

Die dunkelrothen Krystalle, welche als wasserfreie Chromsäure gelten, enthalten stets etwas Wasser, welches sie im Anfange der Schmelzung allmählich verlieren. Taucht man die Platindrähte ein, solange noch Wasser vorhanden ist, so erhält man eine starke Ablenkung, wie Buff und Bleekrode. Wartet man aber damit, bis ein kalter Gegenstand, etwa der kalte Deckel des Porzellantiegels, nicht mehr beim momentanen Auflegen sich mit Wassertröpfchen beschlägt, so bleibt die Nadel ruhig und die flüssige Masse erscheint als Isolator, meiner Angabe entsprechend.

Es sollen nun die übrigen Angaben, welche Bleekrode mittheilt, und welche er mit meinem Satze „Electrolyte sind Salze“ im Widerspruche findet, einer kurzen Erörterung unterworfen werden. Indem ich Tabelle 1 auf den Schluss verspare, fahre ich zunächst mit Tabelle 2, welcher die Chromsäure entlehnt ist, fort. Es sind hier, wie Faraday schon gefunden und ich selbst bestätigt<sup>2)</sup>, als Isolatoren aufgeführt die Anhydride der unorganischen Säuren:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{AsO}_3$ . Was Molybdänsäure  $\text{MoO}_3$  betrifft, die als Leiter sich zeigte, so stimmt diese Angabe mit dem Ergebniss einer sorgfältigen Unter-

---

1) Pogg. Ann. CVI p. 567.

2) Dritte Mittheilung p. 566.

suchung, welche p. 257 meiner dritten Mittheilung schon besprochen ist.

Die Vanadinsäure gab Bleekrode eine schwache Ablenkung (30 °). Ich habe selbst, wie früher bemerkt, keine Zeit gehabt, das Präparat in derjenigen Reinheit darzustellen, die nöthig ist, um der Abwesenheit von Spuren basischer Oxyde sicher zu sein. Inzwischen ist die classische Arbeit von Roscoe über Vanadium erschienen, welche Bleekrode nicht zu kennen scheint, da er der Vanadinsäure noch die unrichtige Formel von Berzelius  $\text{VO}_3$  gibt. Die Thatsache, dass diese Verbindung in Zusammensetzung und chemischem Charakter mit der Phosphorsäure übereinstimmt, macht den electrolytischen Charakter ganz unwahrscheinlich.

Die kleinen Ablenkungen, welche die Anhydride verschiedener organischer Säuren geliefert, können kein Interesse in Anspruch nehmen, da der Beweis für ihre vollkommene Reinheit fehlt.

Bleekrode findet ferner, dass  $\text{NO}_4$  und  $\text{OsO}_4$  vollkommene Isolatoren sind, und betrachtet sonderbarer Weise dieses Resultat als meinen Satz widerlegend. Und doch habe ich aus letzterem für Stickstoffperoxyd ( $\text{NO}_4$ )<sup>1)</sup> die Isolation vorausgesagt und würde, wenn  $\text{OsO}_4$  mir damals eingefallen wäre, für diese Verbindung dasselbe prophezeit haben.

Bleekrode wird durch die Molecularformeln irre geleitet, welche die moderne Chemie nur noch kennt, und welche dem freien Chlor ( $\text{ClCl}$ ) die Constitution der Salze ( $\text{ClK}$ ,  $\text{ClNa}$  u. s. w.) ertheilen. Er beachtet nicht, was die Chemie unter Salz versteht, und verwechselt fortwährend in seiner Kritik Salz mit chemischer Verbindung. Wenn er von einer Substanz weiss, dass sie eine Zersetzung und namentlich, dass sie eine nach der gewöhnlichen Auffassung leichte Zersetzung zulässt, so erklärt er sie als Salz. Dieser Umstand kann aber nur beweisen, dass die Substanz

1) Dritte Mittheilung p. 566.

nicht unter die unzerlegbaren Stoffe, die sogenannten Elemente der heutigen Wissenschaft, gehört. Ich habe §. 65 meiner dritten Mittheilung das Merkmal, an dem man ein Salz sogleich erkennt, besprochen. Dasselbe ist mir von grossem Nutzen gewesen, nachdem mir der Salzcharakter der Electrolyte schon vor der zweiten Mittheilung klar geworden war. Ich konnte mit Hülfe dieses Merkmals ohne vorherige Untersuchung behaupten, dass Jodsäure nicht die von Magnus angenommenen Ionen besitze, eine Behauptung, welche die später von mir angestellte Electrolyse bestätigt hat. In derselben Weise kann man sich sogleich überzeugen, dass  $\text{NO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$  keine Salze sein können. Wenn man nämlich versucht, die Theilbestandtheile derselben für den Austausch mit denjenigen eines anderen Salzes, etwa des  $\text{ClK}$ , zu construiren und dieselben mit  $\text{Cl}$  und  $\text{K}$  in Verbindung bringt, so wird man überall auf Substanzen stossen, welche entweder die Chemie nicht kennt oder welche niemals beim Zusammen treffen von  $\text{ClK}$  und  $\text{NO}_4$  entstehen.

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf eine Verbindung aufmerksam zu machen, die vielfach, auch in G. Wiedemann's Handbuche p. 493, auf die Autorität von De la Rive hin, irriger Weise unter die Electrolyte gekommen ist, nämlich Bromjod. Dass die Substanz, wie alle Verbindungen der Salzbildner untereinander, kein Salz sein kann, ergibt sich aus Obigem sogleich. Sie sind im wasserfreien flüssigen Zustande Isolatoren. Dass die wässrige Lösung von Bromjod, wie De la Rive gefunden hat, leitet, rührt von einer theilweisen Zersetzung gegen Wasser und der Bildung von Bromwasserstoffsäure her. —

Die Tabelle 3 enthält Stickstoffverbindungen von der Constitution des Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Dieselben sind sämtlich Isolatoren, meinem Satze entsprechend. Die kleinen Ablenkungen, welche das condensirte Ammoniak, Aethylamin, Diäthylamin geliefert, werden von einer Verunreinigung herrühren. Bleekrode erhält beim Am-

moniak, wenn er 20 Elemente benutzt, bloss  $5^{\circ}$ , wenn er aber 80 Elemente anwendet,  $90^{\circ}$  statt  $20^{\circ}$  Ablenkung. Dieses Resultat macht die Beimischung eines Salzes wahrscheinlich. Nach Gore, dessen Arbeit ich aber nur aus dem Berichte von Gerstl<sup>1)</sup> kenne, besitzt das condensirte Ammoniak Lösungsvermögen für viele unorganische Salze. Die blaue Färbung, welche Bleekrode beim Durchgange des Stromes bemerkte, macht es wahrscheinlich, dass die Verunreinigung in einem gelösten Kaliumsalze bestand, welches vielleicht aus der Glassubstanz herrührt. Gay-Lussac und Thénard, Baumert und Landolt theilen in ihren Untersuchungen über das Kaliumamid mit, wie Kalium beim Erwärmen im trocknen Ammoniakgas zuerst blau wird.

Die Tabelle 4 mit Amiden darf ich übergehen, da Bleekrode in dem electrischen Verhalten derselben keinen Widerspruch mit meinem Satze findet, und ich sie selbst aus Erfahrung nicht genügend kenne.

Die Tabelle 5 bringt die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradicalen: Zinkäthyl, Quecksilberäthyl etc., welche sämmtlich Isolatoren sind, wie es meinem Satze entspricht. Aber Bleekrode betrachtet dieselben als Salze. Es müssen nach ihm Salze sein, weil Metalle wie Kalium das Zinkäthyl, Kalium, Zink und Aluminium das Quecksilberäthyl etc. zu zersetzen vermögen. Es bedenkt nicht, dass Kalium die meisten chemischen Verbindungen z. B. die Anhydride der Säuren, die von ihm selbst nicht als Salze betrachtet worden, zu zerlegen vermag. Er hält aber um so mehr sich berechtigt, dieselben als Salze anzusprechen, als er aus meiner dritten Mittheilung p. 560 einen Satz citiren kann, welcher darlegt, dass ich damals seiner Auffassung gewesen wäre. Er lässt mich in der Anmerkung sagen:

„Frankland und Löwig ist es gelungen, die unterschieden basischen Metalle mit Alkoholradicalen zu paaren.

---

1) Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft. 1872 p. 939.

Die Verbindungen, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Electrolyte sein; so viel ich weiss, ist jedoch nichts über die Electrolyse veröffentlicht worden.“ und fährt dann fort:

„Durch die obigen Resultate wird diese Meinung nicht bestätigt.“

Beim Lesen des Aufsatzes von Bleekrode staunte ich selbst, dass ich eine solche Meinung, die niemals die meinige sein konnte, geäußert haben sollte. Beim Nachschlagen der Stelle ergab sich aber, dass das Wörtchen „die“ zugesetzt und das Wort „derselben“ ausgelassen ist. Jener Satz lautet nämlich in der Wirklichkeit: „Frankland und Löwig ist es gelungen, auch entschieden basische Metalle mit Alkoholradikalen zu paaren. Die Verbindungen derselben, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Electrolyte sein etc.“

Aus dem Zusammenhange, in welchem dieser Satz mit den vorangehenden, in denen ich die electrolytische Natur der Salze, welche die von Hofmann entdeckten substituirten Ammoniumverbindungen bilden, bespreche, wird aber klar, dass ich hier die Salze, welche die Paarungen von Zinn, Blei und den Alkoholradikalen mit andern Stoffen bilden, im Auge hatte. Ich gebe aber gerne zu, dass es deutlicher und richtiger gewesen wäre, statt „die Verbindungen derselben“ zu schreiben „die Verbindungen dieser Paarungen.“ —

Die Tabelle 6 enthält nur Verbindungen, welche Faraday schon als Isolatoren kannte, und die von mir als Belege für die Richtigkeit meines Satzes benutzt wurden.

Die letzte Tabelle 7 endlich bringt Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen, welche keine Salze sind und im reinen Zustande sich als Isolatoren verhalten. Die geringen Ablenkungen, welche einzelne geben, werden wegfallen, wenn man bei ihrer Darstellung die gehörige Sorgfalt auf Reinheit nehmen kann. —

Demnach liefert die Untersuchung von Bleekrode keine einzige Verbindung, welcher der Charakter eines

Salzes abgeht und welche dennoch im Zustande der Reinheit entschiedenes Leitungsvermögen für den electricen Strom besitzt. Nach dieser Seite hat daher mein Satz die Prüfung vollkommen bestanden.

Nachdem durch meine electrochemischen Arbeiten das einfache Princip, nach welchem sich in den Lösungen der Electrolyte sämmtliche Veränderungen an den Electroden von einander gesondert und daher bestimmbar erhalten lassen, gefunden und die Ueberzeugung gewonnen ist, dass die Molecüle der gewöhnlichen Lösungsmittel, Wasser, Alkohole von dem Strome nicht wahrnehmbar zerlegt werden, ist auf dem Gebiete der Electrochemie die Lage gerade die umgekehrte geworden, wie zur Zeit, als Faraday das electrolytische Gesetz erkannte. Faraday betrachtete die Electrolyse der Lösungen für einen sehr verwickelten Vorgang und suchte sich daher mit grossem Scharfsinne, um sichere Belege für seinen Satz zu gewinnen, solche wasserfreie geschmolzene Salze aus, bei denen betreffs der Ionen kein Zweifel obwalten konnte. Sobald aber diese geschmolzenen Verbindungen chemisch verwickelt sind, ist es sehr schwierig, mit voller Beweiskraft die Ionen derselben festzustellen. Es lassen sich hier die Schichten an den Electroden nur durch Diaphragmen und daher oft ungenügend getrennt halten; wenn secundäre Vorgänge eintreten, wird die quantitative Analyse des ganzen Inhaltes einer Zelle nöthig, aber die grossen Massen des noch unveränderten Salzes und die unvollkommene Aushebung machen letztere bezüglich des Nachweises der veränderten Theile sehr ungenau. In der wässerigen Lösung bot das doppelt chromsaure Kalium bezüglich der Bestimmung seiner Ionen nicht die mindeste Schwierigkeit:  $K$  sowie  $(2CrO_3 + O)$  konnten leicht von mir als Ionen nachgewiesen werden.<sup>1)</sup> Dagegen scheiterte Buff<sup>2)</sup>, als er fast gleichzeitig für dasselbe Salz

---

1) Pogg. Ann. CVI. p. 371.

2) Liebig's Ann. CX. p. 257.



im geschmolzenen Zustande dieselbe Bestimmung versuchte, vollständig. Die von ihm angegebene directe Zersetzung, wonach der Strom sich zwischen dem Isolator  $\text{CrO}_3$  und dem Leiter  $\text{CrO}_4\text{K}$  theilen sollte, ist ganz unmöglich.

§. 15. Wenn nun auch die positiven Ergebnisse des Verfahrens, nach welchem L. Bleckrode den electrolytischen Charakter der chemischen Verbindungen untersucht hat, nicht maassgebend sind, so verhält es sich anders mit den negativen Resultaten, welche so erlangt wurden. Zeigt nämlich eine Verbindung im flüssigen wasserfreien Zustande kein Leitungsvermögen, so wird, soweit die jetzige Erfahrung reicht, diese nämliche Verbindung von unveränderter Zusammensetzung auch in wässriger Lösung kein Electrolyt sein können, und wenn eine solche Annahme irgendwo gemacht worden ist, so wird sie als unrichtige beseitigt werden müssen.

Das ist aber der Fall bei Verbindungen, welche in der Tabelle 1 sich finden. Sie bestätigt das schon von Gore gefundene Resultat, dass die wasserfreien Gase  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$ , nachdem sie durch Druck tropfbar flüssig geworden sind, als Isolatoren sich verhalten.

Ich gestehe unumwunden, dass ich diese interessante Thatsache nicht erwartet habe, kann aber nicht finden, wie dieselbe meinem Satze „Electrolyte sind Salze“ irgend gefährlich wird. Alle meine Vorgänger auf dem Gebiete der Electrochemie und ich selbst sind hier das Opfer von Vorstellungen geworden, welche ohne genügenden Beweis bis in die letzten Jahre in der Chemie allgemein angenommen waren. Ich selbst bin aber in meinen Schlüssen vorsichtiger gewesen, wie irgend einer meiner Vorgänger.

Es ist nämlich für die wässrigen Lösungen der sogenannten freien Säuren, also der Verbindungen des Wasserstoffes mit den einfachen Salzbildnern ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{Fl}$ ) oder den zusammengesetzten ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_6$  etc.) unmöglich, die Ionen durch die quantitative Analyse festzustellen, da das

Lösungswasser den Wasserstoff als Bestandtheil ebenfalls enthält. Man kann z. B. in der Lösung von Salzsäure, welche, wie bei meinen Bestimmungen, die Anode umgeben hatte, nach der Electrolyse nur die Menge des Chlors und die Gesamtmasse der Flüssigkeit ermitteln; von dem anderen Ion lässt sich nichts in der Lösung quantitativ bestimmen. Wüssten wir nicht aus dem Verhalten der anderen Salze, von welchen beide Ionen neben dem Wasser bestimmbar sind, dass die Molecüle des Lösungswassers vom Strome nicht direct zersetzt werden, die Electrolyse der wässrigen Lösung der Salzsäure und überhaupt aller freien Säuren könnte es uns nicht lehren. Denn angenommen es würde neben Chlor auch Sauerstoff an der Cadmiumanode vom Strome direct abgeschieden, so würde letzterer zwar Cadmiumoxyd bilden, dieses aber mit der umgebenden freien Salzsäure Chlorcadmium und Wasser werden. Das Resultat wäre dasselbe, als wenn blos Chlor abgeschieden und mit dem Cadmium zu  $\text{ClCd}$  verbunden worden. Nur die Erfahrungen, welche wir bei den übrigen Salzen machen, berechtigen daher, wie ich mehrmals in der dritten Mittheilung (p. 338 und 396) hervorgehoben habe, zur Annahme, dass der Strom allein die Ionen der freien Säure zur Fortpflanzung benutzt. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Lösung der Salzsäure  $\text{Cl}$  zu den Bestandtheilen des Anions und  $\text{H}$  zu denjenigen des Kations gehört. Allein die von allen Electrochemikern und Chemikern bis jetzt gemachte Annahme, dass diese beiden Elemente allein die Ionen bei der Electrolyse und allein die Theilbestandtheile beim Austausch gegen andere Salze bilden, darf nach der Beobachtung von Gore und Bleekrode nicht mehr als richtig betrachtet werden.

Alle Salze, bei welchen beide Ionen in der Lösung bestimmbar sind, zeigen sich, wenn sie im wasserfreien Zustande durch Schmelzung ohne Zersetzung flüssig gemacht werden können, ebenfalls als Leiter und werden in derselben Weise vom Strome gespalten.

Die Thatsache, welche F. Kohlrausch<sup>1)</sup> hervorhebt, dass wir bei gewöhnlicher Temperatur keinen flüssigen wasserfreien Electrolyten kennen, ist, nachdem  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$  sich als Isolatoren gezeigt, zwar richtig, allein ich betrachte sie ebenso für zufällig, wie diejenige, dass jetzt kein gasförmiger Electrolyt bekannt ist. Ich kann ihr diejenige Bedeutung nicht zuerkennen, welche Kohlrausch an dieselbe knüpft.

Bei  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{NH}_4$  u. a. finden sich Salze, die weit unter der Glühhitze schmelzen, so  $\text{NO}_6\text{K}$  bei  $338^\circ\text{C}$ ,  $\text{NO}_6\text{Na}$  bei  $313^\circ$ , die Mischung gleicher Aequivalente derselben bei  $226^\circ$ ,  $\text{ClO}_6\text{K}$  bei  $334^\circ$ ,  $\text{ClO}_6\text{Na}$  bei  $250^\circ$ ,  $\text{ClO}_6\text{Ag}$  bei  $230^\circ$ ,  $\text{ClAg}$  bei  $260^\circ$ ,  $\text{NO}_6\text{Ag}$  bei  $198^\circ$ ,  $\text{NO}_6\text{NH}_4$  bei  $150^\circ$  etc. Diese verhältnissmässig geringe Temperaturerhöhung kann nicht die Ursache ihrer Leitungsfähigkeit sein. Diese Salze sind zum Theil bei der Schmelztemperatur noch weit von ihrer Zersetzungstemperatur entfernt, und diese Zersetzung spaltet viele dieser Salze ganz anders wie die Electrolyse. Ausserdem zeigen die festen Electrolyte, wie Gross im Laboratorium von Helmholtz festgestellt und weiter verfolgt, entschiedene, wenn auch geringe electrolytische Leitung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Noch deutlicher erkennt man, dass die Temperaturerhöhung durch eine von Kohlrausch statuirte Dissociation die Leitungsfähigkeit nicht bedingt, wenn man folgende Verhältnisse erwägt. Bestände ein solcher Einfluss, so müsste man erwarten, dass auch unsere isolirenden Verbindungen durch Erhöhung der Temperatur zu Leitern und Electrolyten werden. Dies ist aber nicht der Fall. Wasserfreie  $\text{BO}_3$  erscheint auch bei starker Glühhitze als Isolator. Die Temperaturerhöhung vergrössert allen Electrolyten, soweit die heutige Erfahrung reicht, in hohem Grade das Leitungsvermögen, aber sie ertheilt kein solches, d. h. sie ändert die moleculare Constitution nicht in dieser Weise um. Das vermag allein das räthselhafte

---

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 270.

Wärmephänomen, welches bei der chemischen Verbindung zweier Substanzen stets eintritt. Dadurch sehen wir in zahllosen Fällen die Eigenschaften so abgeändert, dass aus zwei isolirenden Verbindungen ein trefflicher Leiter und Electrolyt hervorgeht. Wie dies erfolgt, vermögen wir freilich nicht zu erklären; das kann überhaupt erst offenbar werden, wenn wir das Wesen des chemischen Prozesses besser erkannt haben.

Nach den Messungen von Kohlrausch und den Beobachtungen von Gore und Bleekrode ist keine von den sogenannten freien Säuren im wasserfreien flüssigen Zustande in irgend erheblichem Grade Leiter und Electrolyt. Die Ablenkung, welche Bleekrode bei der wasserfreien Blausäure ( $C_2NH$ ) erhielt, beweist noch kein gutes Leitungsvermögen der Substanz. Denn wäre letzteres vorhanden, so hätte das Inductorium den Funken, welchen er in der Blausäure bekam, nicht geben können. Ferner ist, wie schon Faraday fand, Kohlrausch und ich selbst früher bestätigten, die wässrige Lösung der Blausäure nicht viel besser leitend, wie reines Wasser. Da jedoch Gay-Lussac in der wasserfreien Verbindung ebenfalls die Entwicklung von H und Cy beobachtet hat, so scheint sie ein geringes Leitungsvermögen zu besitzen.

Diesem isolirenden Verhalten der Wasserstoffverbindungen im wasserfreien Zustande geht parallel die Schwierigkeit des Austausches gegen andere Salze, welche sie dann zeigen. Die interessanten Versuche von Gore<sup>1)</sup> lehren, dass basische Oxyde und kohlen saure Salze keine Veränderung in Berührung mit der tropfbar flüssigen wasserfreien Salzsäure erleiden. Sie zeigen, dass das Resultat, welches Pelouze schon vor 50 Jahren in dem Aufsätze:<sup>2)</sup> „Ueber den Einfluss des Wassers auf eine grosse Anzahl chemischer Reactionen“ mittheilte, allgemein gültig ist. Der letztgenannte Chemiker fand näm-

1) Phil. Mag. (4) XXIX. p. 541.

2) Ann. de chim. et de phys. Ser. II. T. 50. p. 314 u. 434 und Pogg. Ann. XXVI. p. 343.

lich, dass die freien Säuren in absolutem Alkohol gelöst, sich ganz anders wie im Wasser verhalten, nämlich des Austausches mit den meisten Salzen unfähig sind und insbesondere die kohlen-sauren Salze nicht mehr zersetzen.

Diese Eigenthümlichkeit des Wasserstoffes wird gewiss von Einfluss auf den Charakter der organischen Verbindungen sein, welche sämmtlich mit Ausnahme der salzartigen, keine Electrolyte sind. Wurtz zeichnet denselben sehr schön in den Worten: <sup>1)</sup>

„En effet, n'est-il pas démontré aujourd'hui que l'on ne retrouve pas dans les combinaisons organiques, pas même dans celles, dans lesquelles on a introduit des éléments doués d'affinités puissantes, comme le chlore ou le brome, cette constitution binaire, cet antagonisme entre les éléments, que l'on trouve dans les combinaisons salines de la chimie minérale. Ce qui caractérise les composés binaires et particulièrement les sels, c'est une certaine mobilité, une facilité de transposition des deux éléments ou des deux groupes, qui se sont unis. On ne retrouve plus ces traits caractéristiques dans les molécules organiques, bien entendu, en faisant abstraction des sels.“

Wir wissen nun ferner, dass jene isolirenden Wasserstoffverbindungen, nachdem sie sich mit ebenfalls isolirenden Verbindungen unter Wärmeentwicklung vereinigt haben, vortreffliche Electrolyte bilden. Haben sie sich z. B. mit Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und den zahlreichen von Wurtz und Hofmann und anderen dargestellten analogen Substanzen zu den Ammoniumverbindungen vereinigt, so liegen Salze vor, welche mit den Kaliumsalzen im Verhalten die grösste Aehnlichkeit besitzen. Die Electrolyse ihrer wässerigen Lösung lehrt, wie der mit  $\text{NH}_3$  gepaarte Wasserstoff ( $\text{H} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4$ ), das Ammonium, nun das Kation, und Cl, Br, J oder  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_6$  u. s. w. das Anion abgeben. Jetzt vermag also der Strom, nachdem das Cl etc. nach den herrschenden irrigen Affinitäts-

---

1) Ann. d. chim. et phys. (3) XXX. p. 344.

begriffen noch stärker angezogen ist, mit aller Leichtigkeit die Trennung zu bewirken. Dasselbe ist der Fall, wenn jene Wasserstoffverbindungen sich mit den zahllosen, in der Zusammensetzung so verwickelten organischen Basen zu Salzen verbunden haben.

Jul. Thomsen<sup>1)</sup> und in neuester Zeit Berthelot<sup>2)</sup> sind bei ihren Messungen der grossen Wärme, welche beim Zusammenkommen von  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$  und Wasser frei werden, zu dem Schlusse gelangt, dass die gewöhnliche Annahme, hier lägen blosse Lösungen vor, unrichtig ist. Es müssen bestimmte Verbindungen mit Wasser, die in dem übrigen Wasser gelöst sind, statuirt werden. Thomsen betrachtet als solche für die wässrige Salzsäure  $\text{ClH} + 2(\text{HO})$ , Berthelot dagegen  $\text{ClH} + 4(\text{HO})$ . Die Gründe für diese verschiedenen Annahmen werden in den citirten Aufsätzen entwickelt.

Ich glaube nun infolge der besprochenen thatsächlichen Verhältnisse, dass das an sich fast isolirende Wasser zu der Constitution der bestleitenden Electrolyte, welche wir bei gewöhnlicher Temperatur haben, gehört.

Es liegt die schöne Aufgabe vor, die Constitution dieser gelösten Electrolyte, welche sich aus den chemischen Verhältnissen nicht mit Sicherheit erschliessen lässt, durch die quantitative Bestimmung ihrer Ionen festzustellen. Natürlich kann dieses nicht bei Benutzung der wässrigen Lösung erzielt werden. Allein wenn für diese Verbindungen von  $\text{ClH}$  etc. mit Wasser ein anderes indifferentes Lösungsmittel sich finden lässt, so wird die Aufgabe vielleicht lösbar sein. Nach Abschluss meiner Untersuchung über die Electricitätsleitung der Gase gedenke ich einige Ideen, die mir entgegentraten, dem Versuche zu unterwerfen.

Der Argwohn, dass  $\text{ClH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}$  etc. nicht in Wirklichkeit die Electrolyte in der wässrigen Lösung der freien Säuren bilden, hat sich mir schon früher aufge-

1) Pogg. Ann. Jubelbd. p. 135.

2) C. R. LXXXVI. p. 279.

drängt, als die Ueberführungszahlen, die sich bei Zugrundelegung dieser Hypothese ergaben, so veränderlich mit der Concentration sich zeigten, und zwar in einer Weise veränderlich, wie bei den anderen Salzen nicht vorkommt. Die Ueberführungszahl des Anions ( $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ) erscheint um so grösser, je grösser die Concentration; sie nähert sich mit Zunahme des Wassers einem Minimumwerthe und wächst, nachdem derselbe erreicht ist, wieder bei grösserer Verdünnung. Diese Verhältnisse schreckten mich damals ab, diesen Bestimmungen grössere Ausdehnung zu geben, und bestimmten mich, sie nur so weit zu verfolgen, als unumgänglich nothwendig war, um eine Uebersicht zu erhalten, und eine Behauptung, welche ich gegen die Annahme von Magnus bezüglich des electrischen Verhaltens von  $\text{SnCl}_2$  gerichtet hatte, beweisen zu können.

Ich habe die Ueberführung in den wässerigen Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure aus den von mir mitgetheilten Bestimmungen umgerechnet, indem ich andere Hypothesen über die Constitution der Ionen zu Grunde legte. Da jedoch auf diesem Wege kein sicheres Resultat über letztere gewonnen wird, so unterlasse ich zunächst die Mittheilung.

Wenn Wasserstoffverbindungen, welche als freie Säuren in der Chemie gelten, ohne Wärmeentwicklung oder nur mit ganz geringer in Wasser sich lösen, so zeigen die Lösungen kein erheblich grösseres Leitungsvermögen, wie reines Wasser. Das ist z. B. bei der Blausäure, wie schon bemerkt, der Fall, die, wie Bussy und Buignet<sup>1)</sup> fanden, sich unter Temperaturerniedrigung und Verdichtung mit dem Wasser mischt. Es ist ferner bei vielen Säuren der organischen Chemie der Fall.

Ausser der besprochenen Erklärung könnte man noch auf eine andere verfallen. Die Umwandlungen der Isomerieen, welche so ausserordentliche Unterschiede in den Eigenschaften derselben Materie bewirken, werden von demselben Wärmephänomen, wie der chemische Process

---

1) Ann. d. chim. et phys. (4). III. p. 231.

begleitet. Es wäre daher auch denkbar, dass diejenigen Wasserstoffverbindungen, welche bei der Auflösung in Wasser die besten Electrolyte bilden, in eine isomerische Modification übergingen und ihre Zusammensetzung unverändert behielten. Da jedoch hierfür noch kein Beispiel vorliegt, so halte ich diese Hypothese nicht für wahrscheinlich.

Ich darf meine Rechtfertigung mit der Versicherung schliessen, dass die Ueberzeugung, welche ich bezüglich der chemischen Natur der Electrolyte aus meinen früheren Studien gewonnen hatte, durch die Versuche von Bleekrode nur befestigt worden ist. Wer den Satz „Electrolyte sind Salze“ nicht festhält, dem muss die Electrochemie wieder das Chaos werden, das ich in der Einleitung zu schildern versuchte. Es ist hohe Zeit, dass aus den Lehrbüchern der Physik und der Chemie die Irrthümer, welche die Autorität von Berzelius hinein gebracht hat, verschwinden, und dass die sogenannte electrische Spannungsreihe, in welche die von jenen falschen Ideen geleitete Phantasie des schwedischen Forschers die elementaren Stoffe ordnen wollte, und welcher die tatsächlichen Verhältnisse so sehr widersprechen, nicht mehr abgedruckt wird. Die Chemie der Zukunft kehrt niemals zur electrochemischen Theorie von Berzelius oder einer ähnlichen zurück. Dagegen wird sie den Thatsachen der Electrolyse und ihren unerbittlichen Consequenzen Rechnung tragen müssen.

Münster, den 5. April 1878.



**V. Ueber den Einfluss der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten; von Dr. Franz Exner und Dr. Guido Goldschmiedt.**

(Aus den Wiener Berichten mitgetheilt vom Herrn Verfasser).<sup>1)</sup>

Der Zweck unserer Untersuchung war, den Einfluss der Temperatur auf das Leitungsvermögen der Electrolyte innerhalb möglichst weiter Grenzen zu beobachten, namentlich bei Temperaturen oberhalb des normalen Siedepunktes der betreffenden Substanz.

Die Methode der Untersuchung war im wesentlichen die zuerst von Kohlrausch und Nippold angewendete der alternirenden Ströme. Als Stromquelle diente entweder ein Schlittenapparat oder ein kleiner Ruhmkorff, beide mit wesentlich gleichem Erfolge. Die Verwerthung dieser Ströme geschah einestheils nach der — auch schon von Kohlrausch benutzten — Substitutionsmethode, bei welcher in dem Schliessungskreis, der nebst der Stromquelle noch die zu untersuchende Flüssigkeit und ein Weber'sches Dynamometer enthält, der Ausschlag des letzteren, nach Substitution der Flüssigkeit durch einen Metallrheostaten constant erhalten wird; der Werth des letzteren ergibt dann den Widerstand der Flüssigkeit, andernteils dadurch, dass das Dynamometer als Differentialinstrument benutzt wurde, dessen Rollen zwei Schliessungsschleifen angehörten, deren eine den Rheostaten, die andere die Flüssigkeit enthielt; die Stellung des Rheostaten, bei welcher das Dynamometer keinen Ausschlag anzeigt, ergibt dann den Widerstand der Flüssigkeit. Diese Methode gestattet ein schnelles und sicheres Einstellen, verbunden mit beträchtlicher Empfindlichkeit; die letztere war bei unseren Versuchen durchschnittlich  $\frac{1}{4}$  Proc., obwohl auf eine Vergrößerung derselben kein besonderes

1) Mit einigen Kürzungen. Die Red.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IV.

Gewicht gelegt wurde, da die übrigen Fehlerquellen jedenfalls bedeutender waren, als die Ungenauigkeit des Einstellens.

Selbstverständlich wurde das Instrument so justirt, dass bei Ausschaltung der Flüssigkeit und des Rheostaten kein Ausschlag sich zeigte. Die vollkommene Justirung des Dynamometers lässt sich auch leicht controliren durch zwei Rheostaten, die in je eine Schleife eingeschaltet sind; sind in denselben z. B. je 100 oder je 1000 Siemens-Einheiten eingeschaltet, so muss das Dynamometer in beiden Fällen ohne Ausschlag bleiben. Dieser Bedingung war immer genügt.

Bei Anstellung der Versuche wurde theils die erste, in den meisten Fällen jedoch die letztere Methode angewendet; die Resultate beider stimmten überein. Es gelang nicht, die Polarisation bei diesen Versuchen vollkommen zu vermeiden, wenigstens in jenen Fällen nicht, wo als Electroden Drähte verwendet werden mussten, wie ja auch Kohlrausch schon fand, dass eine vollständige Vermeidung dieser Fehlerquelle nur bei Anwendung sehr grosser Electroden zu erwarten wäre, doch dürfte dieser Fehler, der schon seinem absoluten Werthe nach nicht sehr bedeutend ist, bei den vorliegenden Versuchen, wo es sich nur um relative Grössen handelt, kaum ins Gewicht fallen, jedenfalls aber die typische Form der Temperaturcurven, um deren Bestimmung es sich zunächst handelt, nicht beeinflussen.

Der Fehler, der bei einer variablen Intensität der Inductionsströme dadurch entsteht, dass auch die inducirten Extraströme variiren, wurde durch einen möglichst gleichmässigen Gang des Inductionsapparates so weit paralysirt, dass ein störender Einfluss nicht mehr bemerklich war.

Es sollen nun die Versuche im einzelnen mitgetheilt werden, zunächst die mit reinem Wasser. Bei der sehr bedeutenden Veränderlichkeit des Widerstandes desselben durch Beimengung der geringsten Spuren fremder Substanzen wäre es ein müssiges Beginnen, den Widerstand

des Wassers als eine Constante ermitteln zu wollen; unsere Versuche beziehen sich daher nur auf die Aenderung des Widerstandes irgend eines bestimmten Wassers mit der Temperatur, zunächst unterhalb des Siedepunktes. Zu diesem Zwecke wurde der Apparat folgendermaassen eingerichtet: in dem Becherglase *A* (Fig. 1) stand auf einem gläsernen Hohlcyylinder *a* ein Platintiegel *b* bis zu ungefähr  $\frac{3}{4}$  unter Wasser; im Innern desselben war bis zur Hälfte das zu untersuchende Wasser, in welches als Electrode ein passend geformtes Platinblech *c* tauchte, dessen Befestigung dadurch bewerkstelligt wurde, dass ein mit demselben verbundener Platindraht in eine Glasröhre *d* eingeschmolzen wurde; die durch die Röhre gehende Fortsetzung des Drahtes ermöglichte die Herstellung des electrischen Contactes.

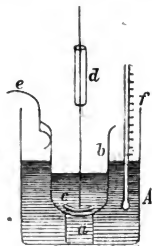


Fig. 1.

Als zweite Electrode diente der äussere Platintiegel, der durch einen federnd anliegenden Platindraht *e* in den Schliessungskreis eingefügt wurde. Ein Thermometer *f* ergab die Temperatur des Wasserbades. Bei dieser Anordnung unterliegt die Temperaturbestimmung allerdings bedeutenden Fehlern, da das Nachbleiben der Flüssigkeit im Tiegel gegen das Thermometer beim Erwärmen und Abkühlen keineswegs ein gleichmässiges ist; allein da diese Untersuchung über den Zweck vorläufiger Versuche nicht hinauszugehen beabsichtigte, so schien die Temperaturbestimmung mittelst eines aus edlen Metallen construirten Thermoelementes, wie es zu den nachfolgenden Untersuchungen verwendet werden soll, noch nicht geboten. Die Einführung eines gewöhnlichen Thermometers in das zu untersuchende Wasser musste aber aus Gründen unterlassen werden, die sich aus den nachfolgenden Mittheilungen ergeben werden.

Die Resultate dieses Versuches sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; unter *W* ist der jeweilige Wider-

stand der Flüssigkeit, durchwegs in Siemens'schen Einheiten, und unter  $t$  die zugehörige, am Thermometer abgelesene Temperatur verstanden. Das Wasser war aus Glasgefässen zweimal sorgfältig destillirt, ohne dass weitere Reinigungsmittel angewendet wurden.

Die Temperaturen sind sämmtlich in Graden Celsius angegeben.

#### Wasser.

Erwärmung.				Abkühlung.				
	<i>W</i>	<i>t</i>		<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	
I.	4260	19	1780	75	1590	89	2110	61
	3100	36	1655	84,5	1670	83,5	3570	23
	2360	53	1625	87,5	1780	74,5	3650	22
	2110	61	1605	90	1880	70	3650	22
	—	—	—	—	1980	66	—	—

Es zeigt somit das Wasser bis zu einer Temperatur von  $90^{\circ}$  eine anfangs raschere, dann langsamere Abnahme des Widerstandes, wobei natürlich die Steilheit der Curve sich je nach der Reinheit des Wassers ändert, wie die folgenden Versuche zeigen werden.

Der schliessliche Werth nach der Abkühlung ist etwas kleiner als der anfängliche, was seinen Grund offenbar in der Verunreinigung des Wassers während des Versuches hat, der  $5^h 21'$  dauerte. Die Zahlen der Erwärmung und Abkühlung stimmen so weit überein, als es die hier angewendete Methode der Temperaturbestimmung zulässt.

Um diese Bestimmung verlässlicher zu erhalten, wurde ein zweiter Versuch in folgender Weise angestellt: Das zu untersuchende Wasser, dasselbe wie früher, füllte wieder den Platintiegel bis zu  $\frac{2}{3}$  seiner Höhe; in diesem stand auf einem dünnen Glasring ein zweiter kleinerer Platintiegel, so dass er mit seinem Rande noch beträchtlich unter dem Wasserniveau sich befand; die beiden Tiegel dienten zugleich als Electroden. Die Erwärmung geschah wie früher im Wasserbade. Ein Thermometer tauchte in das äussere Wasser und eines in das im kleinen Platintiegel be-

findliche, so dass das Mittel aus den zwei so angegebenen Temperaturen für die zwischenliegende untersuchte Wasserschicht als ziemlich richtig angenommen werden kann. Es ergaben sich nun die folgenden, in Fig. 2 graphisch dargestellten Resultate. Die Abscissen in der Fig. bezeichnen die Temperatur, die Ordinaten die Widerstände.

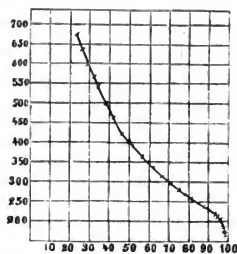


Fig. 2.

II. W	t ausser	t innen	t Mittel	W	t ausser	t innen	t Mittel
676	23	23	23	267	80	74	77
640	28	24	26	253	84	77	80,5
594	31,5	26,3	28,9	232	91	82,5	86,7
539	35,5	31	33,2	222	95	86,5	90,1
494	41	35	38	216	97	89	93
459	44,5	39	41,7	213	97,5	90	93,7
419	49	44	46,5	213	97,5	90	93,7
389	54	48,5	51,2	207	99,5	92	95,7
360	59	53	56	205	100	92	96
331	64	59	61,5	186	100	96	98
311	69	54	66,5	175	100	96,5	98,2
293	74	68	71	171	100	96,7	98,3
280	76	71	73,5				

Diese Zahlen zeigen eine ausserordentlich regelmässige Abnahme des Widerstandes bis 84°, von da ab sinkt der Widerstand jedoch schnell mit wachsender Erwärmung, eine Erscheinung, die wir jedesmal zu beobachten Gelegenheit hatten, so oft das untersuchte Wasser während des Experimentes mit Glas in Berührung war.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Erscheinung ihren Grund darin hat, dass das Glas von Wasser sehr bedeutend angegriffen wird, namentlich bei höherer Temperatur.<sup>1)</sup>

1) Vgl. Daubrée, Jahrb. f. Chem., 1857 u. Sorby, Jhrb. f. Chem. 1860.

Wir werden hierauf bei Mittheilung der Versuche mit angesäuertem Wasser zurückkommen.

Die beiden folgenden Versuche wurden mit destillirtem Wasser in einem Glasgefäße angestellt, in das vertical zwei Platinbleche als Electroden eintauchten; die letzteren waren beträchtlich unter dem Niveau des Wassers, damit nicht während des Versuches durch Verdampfung sich der leitende Querschnitt ändere.

Erwärmung.

III.	<i>W</i>	1356	1214	1134	944	889	759	701	654	619	579
	<i>t</i>	22,2	30,0	33,5	44,0	47,5	58,0	63,6	69,0	74,0	79,5
	<i>W</i>	549	524	509	502	491	461	441	426	411	409
	<i>t</i>	84,0	87,0	89,5	91,5	92,7	94,5	97,0	98,0	99,0	99,5

Abkühlung.

	<i>W</i>	569	609	657	694	1255
	<i>t</i>	81,5	74,0	66,5	62,5	21,0

Auch diese Versuche ergeben eine vollständig stetig verlaufende Temperaturcurve bis zur Temperatur von 75°, wo abermals ein plötzliches Absinken des Widerstandes bemerkbar wird, (Fig. 2) genau so wie bei Versuch II. Dort tritt nur dieses Absinken erst bei einer etwas höheren Temperatur, nämlich bei 93° ein; dass es bei diesem Versuche schon früher eintritt, ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass das Untersuchungswasser sich hier ganz in einem gläsernen Gefäße befand, der Process der Lösung des Glases somit in viel stärkerem Maasse vor sich gehen konnte.

Dem entspricht auch das Endresultat des Versuches, demzufolge der Widerstand des Wassers von 1356 auf 1255 bei Zimmertemperatur gesunken ist, was eben dieser Lösung von Silicaten zugeschrieben werden muss.

IV.	<i>W</i>	1255	556	490	445	434	423
	<i>t</i>	21,0	76,0	87,0	92,0	93,5	95,0
	<i>W</i>	400	395	390	389	382	
	<i>t</i>	97,5	97,9	98,5	98,9	99,5	

Wir hatten zunächst unser Augenmerk darauf gerichtet, den Widerstand des Wassers auch bei Temperaturen über 100° zu bestimmen. Der Apparat hierzu wurde schliesslich in folgender Form construiert: In der zugeschmolzenen Röhre *A* (Fig. 3) befand sich als eine Electrode das cylinderförmige und an die Röhrenwand anliegende Platinblech *aa* in leitender Verbindung mit dem Platindrahte *b*, als zweite Electrode das Platinblech *cc*, um den Glasstöpsel *B* gewickelt und leitend verbunden mit dem Drahte *d*, der, in die äussere Röhre eingeschmolzen, zugleich als Aufhängung für *B* diente. Um einen Contact der beiden Bleche zu vermeiden, hatte der Glasstöpsel an seinen beiden Enden je einen Wulst, um deren oberen der Contactdraht *d* herumgelegt werden musste. Um zu vermeiden, dass dieser das Blech *aa* berühre, war an denselben ein Glashütchen *e* angeschmolzen, das den oberen Wulst des Stöpsels umspannte und so vom Blech *aa* trennte. Die Füllung mit Wasser geschah ungefähr bis zum Niveau *ff*.

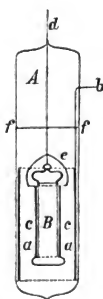


Fig. 3.

Behufs Erwärmung wurde die Röhre in ein Oelbad gesenkt, dessen Temperatur an einem Thermometer mit dem Fernrohre abgelesen wurde.<sup>1)</sup> Dass der im Innern der Röhre infolge Erhitzung über 100° herrschende Druck auf das Leitungsvermögen von Einfluss sei, lässt sich nach den Versuchen von Herwig<sup>2)</sup> nicht erwarten.

Mit ein und demselben System wurden zunächst drei Versuche in Abständen von je 24 Stunden gemacht, die denn auch die beträchtliche Lösung des Glases bei höheren Temperaturen deutlich erkennen liessen.

1) Dass bei diesen Versuchen weder die Leitung des Glases, noch eine etwaige des Oeles irgend bemerkbar waren, davon hatten wir uns durch speciell zu diesem Zwecke angestellte Versuche auf das Bestimmteste überzeugt.

1) Pogg. Ann. CLX.

V.	<i>W</i>	196,5	118,0	105,0	98,0	89,5	83,5	80,0	76,0
	<i>t</i>	23,0	60,0	67,0	72,0	78,0	85,0	90,0	92,0
	<i>W</i>	73,0	72,0	71,0	69,5	68,0	67,5	67,0	64,0
	<i>t</i>	94,0	95,0	96,0	97,3	98,5	99,6	101,0	102,7
	<i>W</i>	62,0	60,0	58,0	54,5	51,0	49,5		
	<i>t</i>	104,5	107,0	110,0	115,0	118,3	119,0		
Abkühlung.									
	<i>W</i>	49,5	48,5	51,0	57,0	145,0			
	<i>t</i>	116,0	110,0	101,0	86,0	23,0			

Die graphische Darstellung dieser Beobachtung zeigt bis  $t = 90^\circ$  einen sehr regelmässigen Gang, von hier ab wird die Curve unregelmässiger und stärker fallend, entsprechend einer zunehmenden Lösung des Glases.

Die letztere manifestirt sich auch in der Abkühlungscurve, indem die derselben angehörnden Werthe sämmtlich tiefer liegen, so dass bei  $23^\circ$  der Widerstand durch die während des Versuches erfolgte Glaslösung von 196,5 auf 145,0 gesunken erscheint.

Es wurde nun, ohne an dem Apparate etwas zu ändern, nach 24 Stunden der Versuch wiederholt.

VI.	<i>W</i>	146,0	81,0	67,0	62,0	58,5	57,5	56,5	55,0	53,0	52,0
	<i>t</i>	23,0	63,0	75,0	78,5	81,3	82,2	82,8	84,6	89,5	93,0
	<i>W</i>	49,0	46,0	45,0	42,0	40,0	38,0	34,0	32,0	29,0	
	<i>t</i>	98,0	106,3	111,0	115,0	118,2	122,0	127,0	129,6	133,0	

Die Abkühlung ergab:

<i>W</i>	21,0	21,0	22,0	26,0	28,0	34,0	88,0
<i>t</i>	126,0	119,0	111,0	95,0	85,0	72,0	23,0

Dieser Versuch ist dem früheren vollkommen analog; er beginnt bei gleicher Temperatur mit demselben Widerstande, mit welchem der frühere Tags zuvor schloss, so dass eine Lösung des Glases bei Zimmertemperatur binnen 24 Stunden nicht in merklichem Grade stattzufinden scheint. Die Temperatur, bei welcher in diesem Versuche die Glaslösung beginnt merklich zu werden, ist etwas tiefer als das erstemal, nämlich bei  $75^\circ$ ; im übrigen ist das Verhalten ganz dasselbe geblieben. Die Abkühlungs-



curve ergibt gleichfalls niedrigere Werthe als die Erwärmung für dieselben Temperaturen, so dass der Widerstand bei  $23^{\circ}$  nach diesem Versuche schon auf 88,0 gesunken ist.

Nach weiteren 24 Stunden wurde die Röhre abermals untersucht und ergab die folgenden Zahlen:

VII.	<i>W</i>	88,0	73,0	57,0	49,0	40,0	37,0	34,0
	<i>t</i>	23,0	30,0	42,8	51,5	64,0	69,0	73,0

und bei Abkühlung:

<i>W</i>	35,0	36,0	36,0	38,0	41,0	48,0	59,0	78,0
<i>t</i>	72,5	72,1	69,0	60,0	53,0	44,0	34,0	23,0

Hier zeigt sich der Abfall nicht, da nur bis  $t = 73^{\circ}$  beobachtet wurde, wohl aber äussert sich die Glaslösung durch den niederen schliesslichen Werth der Abkühlungscurve; dass hier der Unterschied zwischen den Werthen bei  $23^{\circ}$  vor und nach dem Versuche nicht so beträchtlich ist, als in den beiden vorhergehenden Versuchen, erklärt sich daraus, dass bei der letzten Beobachtung nicht bis zu so hohen Temperaturen gegangen wurde, wie früher.

Dass selbst bei Zimmertemperatur durch längere Einwirkung merkliche Quantitäten des Glases sich lösen, beweisen die folgenden Zahlen:

Dieselbe Röhre untersucht nach weiteren 12 Stunden, gab  $W = 76$  bei Zimmertemperatur

„	48	„	„	$W = 69$	„	„
„	24	„	„	$W = 69$	„	„
„	212	„	„	$W = 60$	„	„

### Angesäuertes Wasser.

Da es sich zunächst nur darum handelte, die Form der Temperaturcurve im allgemeinen zu ermitteln, so haben wir von der genauen Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes des Wassers abgesehen und uns darauf beschränkt, mit drei verschiedenen Lösungen der Schwefelsäure zu arbeiten.

Die Lösung ward auf die Weise hergestellt, dass in

30 ccm Wasser ein Tropfen einer 10%igen Schwefelsäurelösung gegeben wurde. Diese geringe Spur genügt schon das Leitungsvermögen des Wassers so sehr zu erhöhen, dass als Electroden Platindrähte, die in die Röhre eingeschmolzen sind, verwendet werden müssen. Die Untersuchungsrohre wurde wie früher zugeschmolzen in einem Oelbad erwärmt. Die Resultate des Versuches waren die folgenden:

VIII.	<i>W</i>	1256	1146	1078	1009	989	973	971
	<i>t</i>	23	46	57	67	73	86	90
	<i>W</i>	973	975	977	986	1001	1005	
	<i>t</i>	93,5	97	101	114	119	124	

Abkühlung:

	<i>W</i>	999	993	986	976	976	976	976
	<i>t</i>	119	116	111,5	104	96,5	90	87
	<i>W</i>	978	983	986	991	998	1330	
	<i>t</i>	84,5	78	73	69	64,5	23	

IX. Dieselbe Röhre in unverändertem Zustande:

	<i>W</i>	1332	1037	957	967	1012	1027	1007
	<i>t</i>	23	69	96	102	124	134	147
	<i>W</i>	997	1017	1044	1087	1087	1082	
	<i>t</i>	155	162	171	178	186	189	

Bei der Temperatur 189 explodirte die Röhre.

Die Flüssigkeit wurde für die Reihen X und XI in derselben Weise dargestellt wie früher; der Säuregehalt des Wassers war daher ein annähernd gleicher.

X.	<i>W</i>	1390	1290	1245	1166	1115	1115	1115	1115
	<i>t</i>	27	39	49	63	70	74	78,5	81
	<i>W</i>	1115	1115	1115	1115	1115	1115	1115	1125
	<i>t</i>	82	86	90	96	102	105	108	110
	<i>W</i>	1135	1145	1150	1150	1150	1150	1160	1170
	<i>t</i>	114	120	124	131	135	142	147	151
	<i>W</i>	1200	1210						
	<i>t</i>	156	159						

Nach der Abkühlung war bei Zimmertemperatur  $W$   
 $= 1720$ .

XI. Dieselbe Röhre unverändert.

$W$	1720	1380	1310	1280	1270	1270	1270	1270
$t$	22	64	71	80	83	86	89	91
$W$	1270	1280	1290	1290	1290	1295	1300	1305
$t$	93	98	104	110	113	114	119	123
$W$	1310	1310	1315	1325	1335	1345	1360	1370
$t$	130	132	136	139	143	147	153	155
$W$	1390	1420	1445	1540	1580			
$t$	158	162	164	166	167			

Nach der Abkühlung war bei Zimmertemperatur  $W$   
 $= 3500$ .

XII. 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu 20 ccm  
 Wasser. Die Resultate waren folgende:

$W$	535	530	517	490	473	459	443	439	432	432	411
$t$	27	29	39	47	55	62	71	72	76	77	79
$W$	407	403	397	392	387	380	375	362	357	340	
$t$	82	83	85	89	95	98	100	104	106	112	

XIII. Dieselbe Flüssigkeit in einer anderen Röhre ergab:

$W$	450	427	402	375	350	330	330	322	315
$t$	22	40	51	63	80	92	98	106	112
$W$	305	290	275	265					
$t$	117	124	129	133					

Nach der Abkühlung war bei Zimmertemperatur  $W$   
 $= 427$ .

Diese Beobachtungen, so gering an Zahl sie sind, ergeben doch ein beachtenswerthes Resultat. Zunächst zeigt sich, dass, während die stärkere Concentration ein im ganzen normales Verhalten aufweist, dies von den äussersten Verdünnungen keineswegs mehr gilt; die Versuche VIII—XI weichen durchweg darin von allen anderen ab, dass bei ihnen der Widerstand bei wachsender Temperatur nicht mehr continuirlich abnimmt, sondern von  $90^{\circ}$

oder  $95^{\circ}$  an wieder wächst und zwar bei der ersten der beiden starken Verdünnungen (Versuche VIII und IX) bis zu  $134^{\circ}$ . Von diesem ersten Maximum sinkt der Widerstand abermals auf ein zweites Minimum bei  $t = 155^{\circ}$  (das erste Minimum bei  $t = 95^{\circ}$ ) und steigt von hier ab wieder auf ein zweites Maximum bei  $t = 178^{\circ}$ ; das letztere ist aber kaum als sichergestellt zu betrachten, weil die Röhre unmittelbar darauf explodirte, möglicherweise sich also schon irgend welche merkliche Dimensionsänderungen eingestellt hatten. Der Versuch VIII, der nur bis über das erste Minimum hinaus sich erstreckte, zeigte dasselbe auch bei der Abkühlung an ganz derselben Stelle, sowie auch die einzelnen Werthe bei Erwärmung und Abkühlung in guter Uebereinstimmung stehen.

Die Versuche X und XI, die mit einer Mischung von nahezu gleicher, aber jedenfalls etwas grösserer Concentration angestellt wurden, ergaben analoge Resultate, indem auch hier die Temperaturcurve von einem gewissen Punkte an mit steigender Temperatur anwächst.

Die Lage des ersten Minimums ist in diesen Curven charakterisirt durch einen gleichen kleinsten Werth des Widerstandes längs einer gewissen Temperaturstrecke und zwar bei Versuch X von  $t = 70$  bis  $t = 108$  (zu erwähnen ist, dass dieser Versuch bei beträchtlich geringerer Empfindlichkeit des Instrumentes ausgeführt wurde, als die übrigen), bei Versuch XI von  $t = 83$  bis  $t = 93$ , so dass diese ersten Minima vollkommen mit denen der Versuche VIII und IX übereinstimmen. Weniger deutlich treten das erste Maximum und zweite Minimum dieser Curven hervor, wie sich zeigen wird, aller Wahrscheinlichkeit nach infolge der etwas grösseren Concentration.

Bei Versuch X steigt nämlich der Widerstand von seinem tiefsten Werthe bei  $t = 108^{\circ}$  sehr rapide bis  $t = 124^{\circ}$ , entsprechend dem ersten Maximum, um von hier ab auf einer Temperaturstrecke von  $t = 124$  bis  $t = 142$  wieder constant zu bleiben, welche Constanz augenscheinlich dem zweiten Minimum des früheren Versuches IX

entspricht. Von da ab steigt der Widerstand continuirlich bis zu Ende des Versuches bei  $t = 158^{\circ}$ .

Im Versuche XI wächst der Widerstand von seinem ersten Minimum bei  $t = 93^{\circ}$  an ebenfalls, erreicht aber die zweite Strecke constanten Werthes wieder schon bei  $t = 104$  bis  $t = 113$  also etwas tiefer wie Versuch X, ein Umstand, der wohl auch mit der Löslichkeit des Glases in Zusammenhang zu bringen ist, da die betreffende Röhre während des Versuches IX bereits einer Temperatur von  $158^{\circ}$  exponirt war. Von  $t = 113^{\circ}$  an steigt der Widerstand continuirlich wie in den früheren Versuchen.

Den grossen Einfluss der Concentration auf die Form der Temperaturcurven zeigen aber am deutlichsten die Versuche XII und XIII mit stärkerer Concentration. Hier verschwinden die Maxima und Minima vollständig und die Curven zeigen einen stetigen, von den Unregelmässigkeiten der Beobachtung abgesehen, sogar linearen Fall mit wachsender Temperatur, wenigstens bis zu den erreichten Versuchstemperaturen von  $t = 124^{\circ}$ .

Wenngleich die vorliegende Mittheilung kaum berechtigt ist über den Rahmen vorläufiger Versuche hinauszugehen, so ist es doch schwer, sich angesichts dieses merkwürdigen Verhaltens des angesäuerten Wassers einer bestimmten Vorstellung über die Ursache desselben zu entschlagen. Es haben die früheren Versuche mit reinem Wasser zur Genüge den grossen Einfluss der Löslichkeit des Glases auf dieselben gezeigt und es scheint uns das an angesäuertem Wasser gefundene abnorme Verhalten mehr diesem Einflusse zuzuschreiben zu sein, als einer Eigenthümlichkeit der untersuchten Flüssigkeit. Dafür sprechen die folgenden Umstände.

Schon Emmerling<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass verdünnte Schwefelsäure Glas noch stärker angreift, als reines Wasser; wenn nun in einer Flüssigkeit, die ohnedies

---

1) Jahrb. f. Chem. 1869.

nur eine minimale Spur Schwefelsäure enthält, ein relativ beträchtlicher Theil derselben zur Bildung von schwefelsaurem Natron verwendet wird, dann muss der Leitungswiderstand des Wassers offenbar steigen und zwar sehr beträchtlich gemäss den grossen Schwankungen im Widerstande des reinen Wassers bei dem Zusatze der geringsten Spur Schwefelsäure. Das erste und bedeutendste Minimum, das die Curven bei etwa  $90^{\circ}$  aufweisen, ist also wohl der gerade bei dieser Temperatur gemäss den früheren Versuchen mit reinem Wasser in hohem Grade auftretenden Lösung des Glases, resp. der Neutralisation eines gewissen Theiles der Schwefelsäure durch Natron zuzuschreiben. Ob und in welcher Weise das gelöste schwefelsaure Natron auf die weiteren, allerdings viel weniger deutlichen Unregelmässigkeiten der Curven von Einfluss ist, lässt sich auf Grund der wenigen vorliegenden Versuche nicht entscheiden.

Dass die entwickelte Vorstellung dem Wesen der Sache ziemlich entsprechen dürfte, dafür sprechen auch die bei grösserer Concentration ausgeführten Versuche XII und XIII. Hier zeigt die Temperaturcurve, wie schon erwähnt, einen linearen Abfall, was mit dem obigen vollkommen in Uebereinstimmung steht; denn wenn der Abgang von einer minimalen Spur freier Schwefelsäure in Folge Neutralisation durch Natron zwar bei den früheren Versuchen mit geringster Concentration sehr merklich sein musste, so muss doch dieser Einfluss mit wachsender Concentration sehr rasch verschwinden, da bei beträchtlicher Concentration eine sehr geringe Aenderung derselben in ihren Wirkungen weit zurückbleiben muss gegenüber einer gleichen absoluten Aenderung bei äusserster Verdünnung. Der absolute Werth des Abganges an freier Schwefelsäure dürfte aber bedeutenden Schwankungen nicht unterliegen, da nach Emmerling<sup>1)</sup> verschiedene Concentrationen derselben Glas in gleichem Maasse anzu-

---

1) l. c.

greifen im Stande sind; allerdings hat Emmerling seine Versuche nicht auf so grosse Verdünnungen ausgedehnt.

Dass die Beobachtungen XII und XIII keine Minima ergeben, erscheint demnach erklärlich. Im Gegentheile hat es den Anschein, als würde das gelöste schwefelsaure Natron durch sein Leitungsvermögen den Einfluss der verminderten Concentration noch überwiegen; denn die Curven fallen bis zu den Endtemperaturen von  $112^{\circ}$ , resp.  $124^{\circ}$  linear ab, statt dass die Abnahme des Widerstandes sich mit der Temperatur asymptotisch verminderte, wie bei reinem Wasser.

Schliesslich sei noch eines Umstandes gedacht, der entschieden für die obige Auffassung spricht. Bei Versuch XIII war der schliessliche Widerstand nach dem Versuche (bei XII war derselbe nicht beobachtet) ein geringerer als vor demselben bei Zimmertemperatur, er war nämlich anfangs = 450 und schliesslich = 427.

Die Aenderung ist allerdings keine bedeutende, allein sie zeigt deutlich, dass die Lösung des Glases alle übrigen etwaigen Processe, z. B. die Neutralisation einer bestimmten Menge freier Schwefelsäure, überwog; nicht so verhält es sich mit den Versuchen bei geringster Concentration. Da steigt zunächst bei Versuch VIII der Widerstand bei  $23^{\circ}$  durch den Versuch selbst von 1256 auf 1330, also sehr bedeutend. Ebenso bei Versuch X; da ist vor dem Versuche  $W = 1390$  und nach demselben  $W = 1720$ . Der 24 Stunden später mit derselben Röhre vorgenommene Versuch XI beginnt mit demselben Werthe  $W = 1720$ , endigt aber mit  $W = 3500$  bei Zimmertemperatur. Dieser Umstand kann kaum einen Zweifel darüber lassen, dass beim Wasser mit geringster Menge Schwefelsäure der Abgang einer gewissen Menge derselben aus der Lösung, resp. die Ueberführung derselben in schwefelsaures Natron das starke Anwachsen des Widerstandes bei Temperaturen über  $90^{\circ}$  und ebenso die bleibende Erhöhung desselben bedingt.

Wir betrachten alle diese Versuche eben nur als vor-

läufige, da eine exacte Lösung der Frage, ob die beobachteten Anomalien der Schwefelsäure als solcher zukommen, oder nur secundären Processen zuzuschreiben seien, nur auf Grundlage einer Reihe mit systematisch geordneten Concentrationen durchgeführter Versuche zu erledigen ist.

Schliesslich mag die Erwähnung Platz finden, dass wir auch an wässerigen Lösungen von Salzen ähnliche Anomalien zu beobachten Gelegenheit hatten, deren genauere Prüfung, namentlich mit Rücksicht auf die Dissoziation des Krystallwassers der betreffenden Substanzen einer weiteren Untersuchung, sowie einer folgenden Publication vorbehalten bleibt.

## VI. *Temperaturfläche der feuchten Luft; von A. Ritter in Aachen.*

Wenn 1 kgr feuchter atmosphärischer Luft, enthaltend  $m$  kgr Wasserdampf und  $1-m$  kgr Luft, in einem Cylinder zwischen dem festen Boden desselben und einem beweglichen Kolben eingeschlossen sich befindet, so kann für alle möglichen Zustandsänderungen dieses Gemisches die Beziehung zwischen den drei Grössen:  $p$ ,  $v$ ,  $T$  (Druck, Volumen und Temperatur) mittelst der Temperaturfläche auf folgende Weise geometrisch dargestellt werden.

Nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze gilt für trockene atmosphärische Luft die Gleichung:

$$(1) \quad \frac{p}{q} = \Re T,$$

in welcher die Constante  $\Re = 29,27$  zu setzen ist, wenn mit  $p$  der Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter und mit  $q$  das Gewicht pro Kubikmeter bezeichnet wird.

Das Gewicht des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Wasserdampfes bildet unter gewöhnlichen Um-



ständen einen verhältnissmässig so kleinen Bruchtheil vom Gewichte der Luft — und überdies sind es verhältnissmässig so niedrige Temperaturen, welche hier in Betracht kommen — dass man im vorliegenden Falle ohne Bedenken den Wasserdampf, solange derselbe im überhitzten Zustande sich befindet, als ein vollkommenes Gas behandeln darf. Für die feuchte Luft gilt daher, solange keine Condensation stattgefunden hat, die der vorigen analog zu deutende Gleichung:

$$(2) \quad \frac{p}{q} = R T,$$

in welcher für die Constante  $R$  der dem gegebenen Dampfgehalte entsprechende Werth einzusetzen ist.

Das specifische Gewicht des Wasserdampfes in Bezug auf atmosphärische Luft hat die Grösse 0,622. Wenn also mit  $\mathfrak{F}$  der Dampfdruck und mit  $\gamma$  das Gewicht des Wasserdampfes pro Kubikmeter bezeichnet wird, so gilt für die in dem Gemische enthaltene Dampfmasse die Gleichung:

$$(3) \quad \frac{\mathfrak{F}}{\gamma} = \frac{\Re T}{0,622}.$$

Da das Totalgewicht des Gemisches 1 kgr beträgt, und von den beiden gasförmigen Bestandtheilen ein jeder den Raum  $v$  gerade so ausfüllt, wie wenn der andere nicht vorhanden wäre, so können zur Elimination der drei Grössen  $q$ ,  $q$ ,  $\gamma$  die folgenden drei Gleichungen benutzt werden:

$$(4) \quad qv = 1 - m, \quad (5) \quad qv = 1, \quad (6) \quad \gamma v = m.$$

Hiernach kann man den ersteren drei Gleichungen auch die folgenden Formen geben:

$$(7) \quad pv = (1 - m) \Re T, \quad (8) \quad pv = R T, \quad (9) \quad \mathfrak{F}v = \frac{m}{0,622} \Re T,$$

und wenn die Grösse  $\frac{\mathfrak{F}}{p} = \frac{\mathfrak{F}}{p + \mathfrak{F}}$ , als Verhältniss des Dampfdruckes zum Totaldrucke, abkürzungsweise mit  $\omega$  bezeichnet wird, so ergeben sich für die beiden Constanten  $R$  und  $m$  die folgenden Werthe:

$$(10) \quad R = \frac{\Re}{1 - 0,378 \cdot \omega}, \quad (11) \quad m = \frac{0,622 \cdot \omega}{1 - 0,378 \cdot \omega}.$$

Bei der Temperatur von  $+30^{\circ}$  C. beträgt der Druck des gesättigten Wasserdampfes 428,9 kg pro Quadratmeter. Wenn also z. B. der Dampfgehalt des Gemisches diejenige Grösse hat, welcher bei atmosphärischem Druck die Sättigungstemperatur  $T = 303^{\circ}$  entspricht, so ist:

$$(12) \quad \omega = \frac{428,9}{10 \cdot 333} = 0,04151$$

zu setzen, und man erhält aus den vorigen beiden Gleichungen die Werthe:

$$(13) \quad R = 29,737, \quad (14) \quad m = 0,02623.$$

Die Gleichung (7) darf für alle Zustandsänderungen des Gemisches als gültig betrachtet werden, insofern der bei eintretender Condensation von dem Wasser oder Eise ausgefüllte Theil des Volumens als verschwindend klein vernachlässigt werden kann. Für das ganze Gebiet der Temperaturfläche gilt daher die Gleichung:

$$(15) \quad p v = 28,502 \cdot T,$$

in welcher auch  $p - \mathfrak{F}$  statt  $p$  gesetzt werden kann. Die Gleichung (8) dagegen darf nur so lange benutzt werden, als keine Condensation stattgefunden hat.

Die Temperaturfläche der feuchten atmosphärischen Luft besteht demnach aus zwei verschiedenen Flächengebieten welche in der Nebelkante aneinander grenzen. für das oberhalb der Nebelkante liegende Gebiet gilt die Gleichung:

$$(16) \quad p v = 29,737 \cdot T.$$

Das unterhalb der Nebelkante liegende Gebiet kann man construiren nach der Gleichung (15) oder:

$$(17) \quad (p - \mathfrak{F}) v = 28,502 \cdot T,$$

indem man darin für die Grösse  $\mathfrak{F}$  den der Temperatur  $T$  entsprechenden Druck des gesättigten Wasserdampfes substituirt (Taf. II Fig. 7).

Die Durchschnittslinie der nach obigen beiden Gleichungen zu construirenden krummen Flächen ist die

Nebelkante, welcher z. B. die den nachfolgenden Werthensystemen entsprechenden Punkte angehören:

$T =$	303	293	283	273	243
$p =$	10 333	5690	3000	1505	126,4
$v =$	0,872	1,5307	2,805	5,394	57,16.

Die Isobaren haben oberhalb der Nebelkante eine geradlinige, unterhalb derselben eine krummlinige Form. Der Isobare  $p = 10\,333$  gehören z. B. die nachfolgenden Punkte an:

$T =$	333	303	273	243
$v =$	0,9585	0,872	0,7576	0,6706.

Die Isopleren sind ebenfalls in dem oberen Gebiete gerade, in dem unteren Gebiete krumme Linien. Der Isoplere  $v = 5,394$  gehören z. B. die folgenden Punkte an:

$T =$	333	303	273	243
$p =$	1836	1670	1505	1289.

Die in der Figur angegebene Adiabate hat drei Eckpunkte; der obere liegt in der Nebelkante, die unteren beiden liegen in der Isotherme  $T = 273^\circ$ , und das zwischen den beiden letzteren liegende Stück der Adiabate fällt mit der Isotherme zusammen. Wenn jedoch der Anfangspunkt der Adiabate eine solche Lage hätte, dass ihr Durchschnittspunkt mit der Nebelkante unterhalb der Isotherme  $T = 273^\circ$  läge, so würde dieser Durchschnittspunkt den einzigen Eckpunkt der Adiabate bilden.

---

## VII. Beiträge zum Sterengesetz; von H. Schröder.

---

§. 1. Eine Abhandlung über die Volumenconstitution fester Körper, von mir geschrieben im August 1874, hatte Poggendorff zurückgelegt. Ich erinnerte nicht daran, weil ich indessen viel weiter gekommen war; und hätte

nicht gedacht, dass sie im Jahre 1877 unverändert in diesen Annalen abgedruckt werden würde. Nachdem dies nun geschehen ist, mag sie als historischer Beleg dafür dienen, mit wie vielen Schwierigkeiten ich noch zu kämpfen hatte, obwohl die richtige Methode im allgemeinen eingeschlagen war. Aber ich hatte damals das Sterengesetz noch nicht aufgefunden, und war deshalb nicht im Stande, die Volumeneinheiten richtig zu wählen, durch welche sich die Volumina fester Verbindungen in ganzen Zahlen messen lassen.

In einer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft im December 1876 erschienenen Abhandlung habe ich das Sterengesetz erstmals mitgetheilt, und dasselbe in einem in der mathematisch-physikalischen Classe der kgl. Academie der Wissenschaften zu München am 1. December vorigen Jahres gehaltenen Vortrage näher begründet, und an einigen Beispielen erläutert. Indem ich eine Reihe weiterer Belege für dasselbe beizubringen beabsichtige, muss ich die allgemeine Begründung desselben, wie dort, vorausschicken.

Ein folgenreicher Fortschritt war mir im Laufe der Jahre 1873 bis 1876 gelungen durch den Nachweis der Thatsache, dass die Componentenvolumina der Verbindungen in der Regel genau in einfachen Verhältnissen stehen. Ich legte dies nach und nach an einer so grossen Zahl von Verbindungen dar, dass die Verallgemeinerung des Satzes vollkommen berechtigt erscheint. Ich wies dies z. B. nach am Quarz, in welchem das Silicium sein ursprüngliches Volumen hat, und der Sauerstoff genau das gleiche Volumen wie das Silicium einnimmt; ebenso z. B. am Olivin, in welchem die Magnesia mit der ihr eigenen Volumenconstitution als Periklas enthalten ist, und die Kieselsäure genau das gleiche Volumen einnimmt, wie die beiden Atome Magnesia, mit welchen sie verbunden ist.

Es war durch die Natur dieser Thatsachen nachgewiesen, dass in jeder Verbindung ein bestimmtes

Volumenmaass, eine bestimmte Stere waltet oder herrscht, welcher sich alle Bestandtheile vollkommen unterordnen.

§. 2. Da sich in isomorphen Körpern sehr häufig das gleiche Volumenmaass unzweifelhaft herausstellte, z. B. im KCl und NaCl, im Magnesit und Siderit, im Kaliumsulfat, Selenat und Chromat u. s. w., so lag es nahe, das Volumenmaass oder die Stere als im Zusammenhange mit der Krystallform stehend anzunehmen. Eine wiederholte Durcharbeitung aller näher untersuchten chemischen Gruppen von diesem Standpunkte aus stellte indessen nach und nach unzweifelhaft heraus, dass eine unmittelbare Abhängigkeit der Stere von der Krystallform nicht stattfindet; dass isomorphe Körper mit ungleichen Steren vorkommen, und ebenso gleiche Steren bei sehr verschiedenen Krystallformen auftreten. Es ergab sich vielmehr, dass das Volumenmaass oder die Stere einer Verbindung lediglich von einem ihrer Elemente bestimmt wird, welches seine eigene Stere auf die ganze Verbindung überträgt; und dass isomorphe Körper nur deshalb so häufig gleiche Steren haben, weil den Elementen, welche in einer Reihe von Verbindungsgruppen in der Regel isomorph erscheinen, sehr häufig auch genau die nämliche Stere eigenthümlich ist. Ich hatte dies 1874 noch nicht erkannt, und erstmals ausgesprochen im Neuen Jahrbuch der Mineralogie für 1874 p. 841. So haben z. B. die rhomboëdrisch isomorphen Carbonate des Magnesiums und des Eisens die nämliche Stere, weil den Metallen Magnesium und Eisen die gleiche Stere eigenthümlich ist.

Hiermit aber war der allgemeine Satz gewonnen: In jeder Verbindung waltet das Volumenmaass, d. i. die Stere eines ihrer Elemente, welches durch die bei der Krystallisation wirksamen Kräfte alle übrigen Componenten und respective Elemente bestimmt, das gleiche Volumenmaass, die gleiche Stere anzunehmen.

Eines der Elemente assimiliert sich alle übrigen.

Ich nenne diesen Satz kurz das Sterengesetz.

§. 3. Es war hiermit klar gelegt, dass den festen chemischen Verbindungen eine Volumeneinheit, eine Stere, zu Grunde liegt, durch welche sich alle ihre Componenten und Elemente messen lassen, auf welche bezogen, sich alle ihre Elemente als ganze Multipla einer und derselben Volumeneinheit oder Stere ausdrücken lassen; und es blieb nun noch zu entdecken, wie diese Einheit oder Stere für jedes Element und seine Verbindungen zu wählen sei, um alle chemischen Formeln auf die einfachsten und gesetzmässig zusammenhängenden Ausdrücke zu bringen.

Solange das Sterengesetz noch nicht entdeckt war, konnte dieser Versuch, wie ich ihn 1874 in diesen Annalen gewagt hatte, noch nicht in definitiver Weise gelingen. Erst nunmehr scheint mir dies möglich. Im besonderen habe ich bereits in drei Abhandlungen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1876 und 1877 dargelegt, dass die Silberstere =  $\overline{5,14}$  ist, und dass die Mehrzahl der Silberverbindungen sich in einfachster Weise als reines Multipulum dieser Stere erweist.

Für die Gruppe Silicium, Quarz, Sillimanit und Disthen habe ich in der der kgl. Academie der Wissenschaften zu München vorgelegten Abhandlung die Siliciumstere =  $\overline{5,65}$ ; für die Gruppe Aluminium, Korund, Chrysoberyll, Diaspor und Andalusit habe ich ebendasselbst die Aluminiumstere =  $\overline{5,14}$ ; für die Gruppe Magnesium, Periklas, Diopsid, Humit, Kalkthongranat und Magnesiathongranat habe ich ebendasselbst die Magnesiumstere  $\overline{5,5}$  etwa nachgewiesen. Ich muss hierzu bemerken, dass für den Spinell und Olivin die erst seitdem ermittelte Sauerstoffstere  $\overline{5,4}$  den Beobachtungen noch genauer entspricht.

§. 4. Hiermit ist nun auch ein Weg gegeben, das Volumenmolekül fester Körper aufzufinden, wie ich

ihn schon 1874 ganz richtig, aber im Speciellen noch nicht mit bleibendem Erfolg einzuschlagen versuchte. Es müssen zum Volumenmolecül eines festen Körpers so viele Atome eines Elementes oder einer Verbindung genommen werden, und nicht mehr, als nöthig sind, damit sich das Volumen jedes Elementes für sich oder in der Verbindung als ganzes Multiplum der waltenden Stere ausdrücken lässt. Mit anderen Worten: Das feste Molecül enthält von jedem Element nur ganze Volumina oder Steren.

So ist z. B. das feste Molecül des Zinks und des Zinkoxydes gleich  $\text{Zn}_3$  und  $\text{Zn}_3\text{O}_3$ , weil drei Atome Zink für sich und im Oxyd den Raum von fünf Volumeneinheiten oder Steren einnehmen, und die drei Atome O den Raum von drei Steren.

Ich bezeichne im Folgenden die Anzahl der Atome jedes Elementes in einer Verbindung, wie üblich, mit einer ganzen Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elementes, und die Anzahl seiner Steren mit einer ganzen Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elementes. Die Stere selbst hebe ich dadurch hervor, dass ich sie über den Ziffern überstreiche; das beobachtete und das berechnete Volumen dadurch, dass ich es unter den Ziffern unterstreiche. Ebenso bezeichne ich in der Verbindung dasjenige Element, welches die Stere bestimmt, dadurch, dass ich es überstreiche. Ich will dies durch ein Beispiel erläutern; das metallische Silber ist:

$\overline{\text{Ag}_1^2} = 2 \times \overline{5,14} = \underline{10,28}$ ; beob.  $v = \underline{10,28}$ . Das Chlorsilber ist:  $\overline{\text{Ag}_1^2\text{Cl}_1^3} = 5 \times \overline{5,14} = \underline{25,70}$ ; beob.  $v = \underline{25,7}$ . Das Bromsilber ist:  $\overline{\text{Ag}_1^2\text{Br}_1^4} = 6 \times \overline{5,14} = \underline{30,84}$ ; wie i. M. beob. Das Jodsilber ist:  $\overline{\text{Ag}_1^2\text{J}_1^6} = 8 \times \overline{5,14} = \underline{41,12}$ ; beob.  $v = \underline{41,1}$ .

Diese Formeln drücken also aus: Das Chlor-, Brom- und Jodsilber enthalten die Silberstere; das Silber mit seinem Metallvolumen; Jod mit dem doppelten Volumen, wie Chlor; die berechneten

Volumen stimmen exact mit den beobachteten überein u. s. w.

§. 5. Es wird sich nunmehr nach und nach auch das allgemeine Volumengesetz begründen lassen, wie ich es schon 1840 richtig ahnte, und in der nun näher bestimmten Form erstmals 1873 in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft und im Neuen Jahrbuch der Mineralogie ausgesprochen habe.

Es lautet hiernach:

Die Körper verbinden sich nur im Verhältnisse vielfacher Werthe mit ganzen Zahlen von gleichen Volumen; oder kürzer ausgedrückt:

Die Körper verbinden sich nur nach ganzen Volumen, nach ganzen Steren; wie sie sich nur nach ganzen Atomen verbinden.

Die Volumina verschiedener Körper stehen in einfachen Verhältnissen:

A. Für Gase, wie bekannt, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

B. Für Flüssigkeiten, wie ich erstmals 1843 darlegte, bei gleicher Spannkraft ihrer Dämpfe, und wie ich nun hinzufüge, bei gleicher Stere der verbundenen Elemente.

C. Für feste Körper, wie sich nunmehr aussprechen lässt: bei gleicher Stere der assimilirenden Elemente.

§. 6. Möge immerhin das allgemeine Volumengesetz vorerst noch als Hypothese betrachtet werden. Ich glaube schon jetzt so viele einfache und schöne Beziehungen vorlegen zu können, dass die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes bald keinem Zweifel mehr unterliegen dürfte.

Ich will nunmehr das Sterengesetz bei festen Körpern an einer Reihe von Metalloxyden und Oxydhydraten nachweisen, und wähle zunächst die Schwermetalle Silber, Quecksilber und Blei und



ihre Oxyde, soweit sie beobachtet sind; muss jedoch eine allgemeine Bemerkung vorausschicken.

Die Volumina einer grossen Zahl von Metalloxyden lassen sich nicht erklären mit der unzweifelhaft ermittelten Stere der betreffenden Metalle; das Volumenmolecül dieser Oxyde erweist sich jedoch dann meistens in klarer Weise als ein Multiplum der Stere  $\bar{5},4$ , welche ich deshalb als die Sauerstoffstere anerkenne, obwohl dieselbe direct nicht nachzuweisen ist, solange das Volumen des festen Sauerstoffs nicht mit Sicherheit ermittelt ist.

§. 7. Für das reine metallische Silber ist das Volumen 10,28 beobachtet. Die Volumenconstitution des Silbers ist zu betrachten als  $\overline{Ag^2_1} = 2 \times \bar{5},14 = \underline{10,28}$  wie beob. Seine Stere ist  $\bar{5},14$ . Mit der Volumenconstitution  $\overline{Ag^2_1}$  ist das Silber in den meisten seiner Verbindungen enthalten.

Für das Silberoxyd  $= Ag_2O$ ;  $m = 232$  erhielt ich im Mittel aus 2 Messungen  $s = 7,521$  und  $v = 30,8$ . (Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873, in Zukunft nur mit DM. bezeichnet.)

Die normale Volumenconstitution des Sauerstoffs ist, wie sich im folgenden ergeben wird,  $O^1_1$ . Das Silberoxyd enthält den Sauerstoff mit seinem doppelten Normalvolumen als  $O^2_1$ , wie ich schon 1840 richtig wahrgenommen habe; sein Volumenmolecül ist: Silberoxyd  $= \overline{Ag^4_2O^2_1} = 6 \times \bar{5},14 = \underline{30,84}$  wie beob.

§. 8. Die Dichtigkeit des Quecksilbers ist im festen Zustande noch nicht gemessen. Aus seinen Oxyden und Sulfureten geht unzweifelhaft hervor, dass ihm die Stere  $\bar{5},52$  eigenthümlich ist. Es ergibt sich dies auch sehr prägnant aus seinen Verbindungen mit Chlor und Brom, was ich hier nur erwähnen kann. Schon 1874 habe ich in Liebig's Annalen CLXXIII, p. 251 und 253 darauf aufmerksam gemacht, dass der Sublimat  $= HgCl_2$  und das entsprechende Bromid  $= HgBr_2$  mit den Chloriden und Bromiden  $RCl_2$  und  $RBr_2$  einer grösseren Zahl

von Metallen der Magnesiumreihe isoster sind. Diesen Metallen ist aber ebenfalls die Stere  $\overline{5,52}$  eigenthümlich. In der That lassen sich die Volume von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgCy}_2$  mit  $\overline{5,52}$  ohne Rest theilen.

Nun liegen für die Quecksilberoxyde die Beobachtungen vor:

1) Quecksilberoxyd =  $\text{HgO}$ ;  $m = 216$ . Mit Bleioxyd rhombisch isomorph. Roth's  $s = 11,000$  Boullay;  $v = 19,6$ ; roth's  $s = 11,074$  Herapath;  $v = 19,5$ ; roth's  $s = 11,191$  Karsten;  $v = 19,3$ ; roth's  $s = 11,29$  Le Royer und Dumas;  $v = 19,1$ . Ber.  $v = 19,32$ .

2) Quecksilberoxydul =  $\text{Hg}_2\text{O}$ ;  $m = 416$ .  $s = 10,69$  Herapath;  $v = 38,9$ . Berechnet  $v = 38,64$ .

Karsten gibt das hiermit völlig unvereinbare  $s = 8,950$  an, womit  $v = 46,5$  wäre.

§. 9. Zunächst fällt sofort auf, dass 2 At. Quecksilberoxyd und ein Atom Quecksilberoxydul genau den nämlichen Raum erfüllen:  $2 \text{ HgO} = 2 \times 19,32 = 38,64 = \text{Hg}_2\text{O}$ , wie ich ebenfalls schon 1840 wahrgenommen und hervorgehoben habe. Dieses Volumen  $38,64$  ist aber  $= 7 \times \overline{5,52} =$  sieben Quecksilbersteren. Das Volumenmolecül beider Quecksilberoxyde ergibt sich hiernach als: Quecksilberoxydul =  $\overline{\text{Hg}_2^5\text{O}_1} = 7 \times \overline{5,52} = 38,64$  wie beob. Quecksilberoxyd =  $\overline{\text{Hg}_2^5\text{O}_2} = 7 \times \overline{5,52} = 38,64 = 2 \times 19,32$  wie beob.

Es wird hieraus sehr wahrscheinlich, dass auch das metallische Quecksilber für sich im festen Zustande das Volumenmolecül habe:  $\overline{\text{Hg}_2^5} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 2 \times 13,8$ .

Aus den für feste Amalgame beobachteten Volumen ist schon auf das Volumen  $13,8$  des festen Quecksilbers von anderer Seite geschlossen worden.

Der Sauerstoff im Quecksilberoxydul hat wie im Silberoxyd sein doppeltes Normalvolumen.

§. 10. Für das metallische Blei ist übereinstimmend das Volumen  $18,2$  beobachtet. Aus der Volumenconstitution der Bleiverbindungen geht hervor, dass das

metallische Blei als  $\overline{\text{Pb}^3_1} = 3 \times \overline{6,07} = 18,21$  zu betrachten ist. Seinen Verbindungen prägt das Blei sehr nahe die Stere  $\overline{6,0}$  auf. Hier kann ich dies nur für die Bleioxyde nachweisen. Die Beobachtungen sind:

1) Bleioxyd =  $\text{PbO}$ ;  $m = 223$ .  $s = 9,277$  Herapath;  $v = 24,0$ ;  $s = 9,50$  Boullay;  $v = 23,5$ ;  $s = 9,209$  Karsten;  $v = 24,2$ ;  $s = 9,361$  Filhol;  $v = 23,8$ ;  $s = 9,363$  Joule und Playfair;  $v = 23,8$ . Berechnet:  $v = 24,0$ .

2) Rothes Bleisuperoxyd =  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ;  $m = 685$ .  $s = 8,94$  Muschenbroek;  $v = 76,7$ ;  $s = 9,082$  Herapath;  $v = 75,4$ ;  $s = 8,62$  Karsten;  $v = 79,5$ . Berechnet:  $v = 78,0$ .

3) Braunes Bleisuperoxyd =  $\text{PbO}_2$ ;  $m = 239$ . Natürliches  $s = 9,392$  bis  $9,443$  Breithaupt;  $v = 25,3$  bis  $25,5$ ; künstliches  $s = 9,190$  Boullay;  $v = 26,0$ , electrolytisch dargestelltes  $s = 9,045$  Wernicke;  $v = 26,4$ . Berechnet:  $v = 26,0$ .

4) Bleisuperoxydhydrat =  $\text{PbO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ;  $m = 275$ . Aus weinsaurem Bleioxydnatron durch Electrolyse, eine Probe  $s = 6,232$  Wernicke;  $v = 44,1^1$ ); eine andere Probe  $s = 6,301$  Wernicke;  $v = 43,6$ . Verliert schon bei  $100^\circ$  etwas Hydratwasser. Wahrscheinliches Volumen berechnet =  $44,0$ .

§. 11. Es ist überraschend, wie einfach sich das Volumenmolecul für sämmtliche Bleioxyde ergibt, in welchen allen die Bleistere waltet.

Das Bleioxyd und rothe Bleisuperoxyd haben Volumina, welche unmittelbar als Multipla der Bleistere  $\overline{6,0}$  erscheinen; sie enthalten das Blei mit seinem Metallvolumen, und den Sauerstoff mit seiner normalen Volumenconstitution  $\text{O}^1_1$ . Ihr Volumenmolecul ist: Bleioxyd =  $\overline{\text{Pb}^3_1\text{O}^1_1} = 4 \times \overline{6,0} = 24,0$  wie beob. Rothes Bleisuperoxyd =  $\overline{\text{Pb}^9_3\text{O}^4_4} = 13 \times \overline{6,0} = 78,0$  wie beob.

§. 12. Das braune Bleisuperoxyd =  $\text{PbO}_2$  ist in

1) Pogg. Ann. CXLI, p. 113.

reinem Zustande zu 26,0 beobachtet, welches Volumen dreifach genommen = 78,0 ist, also dem rothen Bleisuperoxyd isoster. Rothcs Bleisuperoxyd =  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und braunes Bleisuperoxyd =  $\text{Pb}_3\text{O}_6$  haben gleiche Volumina, wodurch unmittelbar angezeigt ist, dass im braunen Superoxyd die 6 Atome O auf das Normalvolumen von 4 Sauerstoffatomen condensirt sind. Das braune Superoxyd enthält den Sauerstoff mit der Volumenconstitution  $\text{O}_3^2$  und die Bleistere, das Blei mit seinem Metallvolumen. Es ist daher: Braunes Bleisuperoxyd =  $\overline{\text{Pb}_3^9\text{O}_6^4} = 13 \times \overline{6,0} = 78,0 = 3 \times 26,0$  wie beob.

Schon 1840 hatte ich wahrgenommen, dass sich das Volumen nicht ändert, wenn sich Kupferoxydul zu Kupferoxyd, Quecksilberoxydul zu Quecksilberoxyd oxydirt. Ganz entsprechend sind auch rothes und braunes Bleisuperoxyd, auf gleiche Volumina Metall bezogen, isoster.

§. 13. Das Bleisuperoxydhydrat ist wohl dem entsprechend: Bleisuperoxydhydrat =  $\overline{\text{Pb}_3^9\text{O}_6^4, \text{H}_6^6\text{O}_3^3} = 22 \times \overline{6,0} = 132,0 = 3 \times 44,0$  wie beob.

Das Krystallisationswasser, welches schon bei niedriger Temperatur entweicht, tritt nicht selten als  $\text{H}_2\text{O}_1^1$  auf; hier mit der Bleistere behaftet.

§. 14. Ich füge zunächst die Metalle der Magnesiumreihe und ihre Oxyde an. Diesen Metallen scheint die Stere  $\overline{5,52}$  gemeinschaftlich anzugehören.

§. 15. Für das metallische Cadmium = Cd,  $m = 113$  ist beob.: gehämmert  $s = 8,694$  Stromeyer;  $v = 12,88$ ; erstarrt  $s = 8,667$  Schröder;  $v = 12,92$ ; nach Schmelzen erstarrtes  $s = 8,677$  Herapath;  $v = 12,91$ ; nach Schmelzen erstarrtes  $s = 8,67$  Children;  $v = 12,94$  u. s. w. Es ergibt sich hiemit und mit der Stere  $\overline{5,52}$  das Vol.-Mol.:  $\overline{\text{Cd}_3^7} = 7 \times \overline{5,52} = 38,64 = 3 \times 12,88$  wie beob.

Für das Cadmiumoxyd = CdO;  $m = 128$  ist beob.: als Pulver  $s = 6,950$  Karsten;  $v = 18,42$ . Dieses Vol. CdO = 18,42 giebt für O, wenn man Vol. Metall abzieht: Vol. Cd = 12,88, O =  $\overline{5,54}$  = Cadmiumstere

Das Oxyd enthält also das metallische Cadmium als solches und sein Vol.-Mol. ist:  $\overline{\text{Cd}}_3\text{O}_3 = 10 \times 5,52 = 55,2 = 3 \times 18,4$  wie beob.

Für krystallisirtes Cadmiumoxyd liegt eine Beobachtung von Werther vor:  $s = 8,111$  Werther,  $v = 15,78$ .

Es ist diese Beobachtung bis jetzt ohne Analogie. Sie würde andeuten, dass das Cadmium sein Metallvolumen, der Sauerstoff aber die Hälfte seines Normalvolumens hätte.

§. 16. Für das metallische Zink = Zn;  $m = 65$  ist beob.:  $s = 7,03$  bis  $7,20$  Bolley;  $v = 9,25$  bis  $9,03$ ;  $s = 6,966$  bis  $6,975$  Schiff;  $v = 9,32$  bis  $9,33$ ;  $s = 7,24$  Boekmann;  $v = 8,99$ ;  $s = 6,861$  Brisson;  $v = 9,47$ ;  $s = 7,191$  Brisson;  $v = 9,04$ . Diese Beobachtungen stimmen noch sehr wenig überein.

Ich bin noch nicht vollkommen darüber im Klaren, ob das Volumen des Zinks als  $9,2$  mit der gemeinschaftlichen Stere  $5,52$  mehrerer Metalle der Magnesiumreihe, oder als  $9,0$  mit der Stere  $5,4$  anzuerkennen ist.

Im ersten Falle ist Zink =  $\overline{\text{Zn}}_3 = 5 \times 5,52 = 27,6 = 3 \times 9,2$ , im zweiten Falle =  $\overline{\text{Zn}}_3 = 5 \times 5,4 = 27,0 = 3 \times 9,0$ .

§. 16. Das Zinkoxyd = ZnO;  $m = 81$ ; rhomboëdrisch. Rothzinkerz  $s = 5,600$  Boullay;  $v = 14,46$ ;  $s = 5,737$  Karsten;  $v = 14,12$ ;  $s = 5,612$  Filhol;  $v = 14,43$ ; rein  $s = 5,61$  bis  $5,65$  Brooks;  $v = 14,3$  bis  $14,5$ . Als Hüttenproduct krystallisirt  $s = 5,607$  bis  $5,642$  H. Rose;  $v = 14,36$  bis  $14,40$ . Sehr reines Rothzinkerz von Franklin (New-Jersey)  $s = 5,684$  Blake;  $v = 14,25$ . Künstlich in Krystallen  $s = 5,782$  Brügelmann;  $v = 14,0$ .

§. 17. Das Volumen des Zinkoxyds ist sehr übereinstimmend und sicher zu  $14,3$  bis  $14,4$  beobachtet worden.

Zieht man vom Volumen ZnO =  $14,4$  das Volumen Zn =  $9,0$  ab, so bleibt O =  $5,4$ , also die reine Zinkstere,

wenn das Metall als  $\overline{\text{Zn}}^5_3 = 5 \times \overline{5,4} = 27,0 = 3 \times \underline{9,0}$  betrachtet wird.

Wäre festgestellt, dass im Zinkoxyd die Zinkstere waltet, so würde sich diese aus dem Oxyd mit Sicherheit  $= \overline{5,4}$  ergeben.

Es liegen jedoch so viele Oxyde vor, welchen unzweifelhaft die Stere  $\overline{5,4}$  angehört, ohne dass dieselben den mit dem Sauerstoff verbundenen Elementen eigen wäre, dass daraus, wie ich schon erwähnt habe, der Schluss zu ziehen ist,  $\overline{5,4}$  sei die Stere des Sauerstoffs. Ich erinnere hier nur an die Spinnelle und das Magnet-eisen, an die Chrysolithe, an den Kalk, an die auflösliche Kieselsäure u. s. w. In diesen Verbindungen kann es überall nur der Sauerstoff sein, welcher die unzweifelhaft waltende Stere  $\overline{5,4}$  bedingt.

Die im Zinkoxyd waltende Stere  $\overline{5,4}$  kann also ebenso wohl dem Sauerstoff angehören, und die Zinkstere kann gleich der Stere des Magnesiums  $= \overline{5,52}$  sein. Das Oxyd gibt hierüber keine Entscheidung.

Das Vol.-Mol. des Oxyds ist:  $\text{Zn}^6_3 \overline{\text{O}}^3_3 = 8 \times \overline{5,4} = 43,2 = 3 \times \underline{14,4}$  wie beob.

§. 18. Für das metallische Nickel = Ni; m = 59 ist beobachtet: s = 8,637 Brunner; v = 6,83; s = 8,666 Richter; v = 6,81; s = 8,82 Tuputi; v = 6,69; s = 8,932 Turte; v = 6,61; reiner Draht s = 8,880 Arndtsen; v = 6,64; ein Regulus s = 8,900 Schröder; v = 6,63; reines s = 8,575 Thompson; v = 6,88; s = 9,118 Ram-melsberg; v = 6,47.

Auch diese Beobachtungen lassen die Stere des Nickels noch unsicher erscheinen. Nur die Beobachtung von Thompson gibt das Volumen 6,9, halb Magnesiummetall, und das Vol.-Mol.  $\overline{\text{Ni}}^5_4 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 4 \times \underline{6,90}$ . Die meisten Beobachtungen entsprechen der Stere  $\overline{5,4}$  und dem Vol.-Mol. des Metalls:  $\overline{\text{Ni}}^5_4 = 5 \times \overline{5,4} = 27,0 = 4 \times \underline{6,75}$ . Doch könnte auch  $\overline{\text{Ni}}^6_5 = 6 \times \overline{5,52} = 33,12 = 5 \times \underline{6,62}$  an-

genommen werden. Die Rammelsberg'sche Beobachtung würde sogar nahe legen, das Nickelvolumen gleich halb Cadmiumvolumen und sein Molecül als  $\overline{\text{Ni}}_6^7 = 7 \times 5,52 = 38,64 = 6 \times 6,44$  zu betrachten.

Ich führe diese Unsicherheiten an, weil nur gründliche Beobachtungen sie in Zukunft lösen können.

Hier will ich nur die allgemeine Thatsache hervorheben, dass die Metalle für sich in der Regel complicirtere Volumenconstitutionen haben, als denselben in ihren Verbindungen zukommen.

§. 19. Das einzige Nickeloxyd, welches beobachtet ist, das reguläre  $\text{NiO}$ ,  $m = 75$ , gibt hierfür sofort einen Beleg. Aus dem Garkupfer in regulären Octaëdern erhalten, hat es  $s = 6,661$  Rammelsberg;  $v = 11,3$ ;  $s = 6,606$  Genth;  $v = 11,4$ ; künstlich  $s = 6,80$  Ebelmen;  $v = 11,04$ .

Von diesen Beobachtungen stimmt die Ebelmen'sche genau mit der Stere  $5,52$  zusammen, wonach sich für das mit dem Periklas  $= \text{MgO}$  isomorph und isoster erscheinende Nickelmonoxyd das Vol. Molecül ergibt:

$$\overline{\text{No}}_1^1 \text{O}_1^1 = 2 \times 5,52 = 11,04.$$

Für den Periklas  $= \text{MgO}$  ist das entsprechende Volumenmolecül  $\overline{\text{Mg}}_1^1 \text{O}_1^1$  bestens motivirt.

§. 20. Für das metallische Magnesium ist das Volumen  $13,8$  übereinstimmend und scharf beobachtet, wonach das Vol. Molecül des Magnesiums  $= \overline{\text{Mg}}_2^6 = 5 \times 5,52 = 27,6 = 2 \times 13,8$  ist.

In Bezug auf den Periklas  $= \overline{\text{Mg}}_1^1 \text{O}_1^1 = 2 \times 5,52 = 11,04$  verweise ich auf die erwähnte Abhandlung in den Sitzungsberichten der k. Akademie der Wissenschaften zu München vom 1. Dec. 1877.

§. 21. Brucit oder Magnesiumhydroxyd  $= \text{MgH}_2\text{O}_2$ ;  $m = 58$ . Verliert sein Wasser erst in hoher Temperatur, doch unter der Glühhitze. Rhomboëdrisch  $s = 2,336$  Brewster;  $v = 24,8$ .

Aus dem Gouvernement Orenburg 2,8% Eisen enthaltend  $s=2,376$  Beck;  $v=24,4$ . Von Filipstadt, Werm-land 3 bis 4% Eisen enthaltend,  $s=2,40$  Igelström;  $v=24,2$ . Von Lancaster, Texas  $s=2,358$  Schröder;  $v=24,6$ .

Wegen des nie fehlenden Eisengehalts ist wohl das grössere beobachtete Volumen das wahrscheinlichere. Berechnet:  $v=24,84$ .

Wird das Volumen des Brucits doppelt genommen, so ist es durch die Magnesiumstere  $\overline{5,52}$  ohne Rest theilbar. In Anbetracht, dass das erst bei hohen Temperaturen entweichende Hydratwasser stets die Volumenconstitution  $H_2^1O_1^1$  zu erkennen gibt, und dass die Metalle der Magnesiumreihe in ihren Oxyden sehr häufig mit der Vol. Const.  $R_2^3$  erscheinen, ist das Vol. Mol. der Brucits höchst wahrscheinlich:  $\text{Brucit} = \overline{M_2^3H_4^2O_4^4} = g \times \overline{5,52} = 49,68 = 2 \times 24,84$  wie beob.

Wäre das Wasser aber als Krystallisationswasser zu betrachten, welches in der Regel die Volumenconstitution  $H_4^3O_2^2$  erkennen lässt, so liesse sich der Brucit auch betrachten als gewässerter Periklas mit der Vol. Constitution:  $\overline{Mg_2^2H_4^3O_4^4} = 9 \times \overline{5,52} = 49,68 = 2 \times \underline{24,84}$  wie beob.

Welche von beiden Auffassungen den Vorzug verdient, lässt sich nicht entscheiden, solange nicht anderweite Analogien darüber Aufschluss geben.

Unzweifelhaft ist, dass das beobachtete Volumen des Brucits das Sterengesetz in klarster Weise bestätigt.

§. 22. Das Volumen des metallischen Kobalts ist übereinstimmend beobachtet  $= 6,9$ , und sein Vol. Mol. ist: Kobalt  $= \overline{Co_4^5} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 4 \times \underline{6,90}$  wie beob.

Für das Kobaltoxyd  $= Co_2O_3$ ,  $m=166$  hat Boullay beobachtet  $s=5,60$  und  $v=29,64$ . Es enthält offenbar, wie ich schon 1840 erkannte, das Kobalt mit seinem Metallvolumen und den Sauerstoff normal, doch mit der Kobaltstere; und ist Kobaltoxyd  $= \overline{Co_4^5O_6^6} = 11 \times \overline{5,52}$



$= 60,72 = 2 \times 30,36$ . Doch könnte auch die O-Stere  $\overline{5,4}$  zu Grunde liegen und anzunehmen sein:  $\text{Co}_4^5 \text{O}_6^6 = 11 \times \overline{5,4} = 59,4 = 2 \times \underline{29,7}$  noch näher mit der Beobachtung übereinstimmend.

Nicht das gleiche scheint gültig für das Kobaltoxyduloxyd  $= \text{Co}_3 \text{O}_4$ ;  $m = 241$ ; für welches Rammelsberg beobachtet hat:  $s = 5,833$  und  $v = 41,3$ ;  $s = 6,090$  und  $v = 39,6$ ;  $s = 6,296$  und  $v = 38,3$ .

Nimmt man als wahrscheinlichsten Werth  $v = 38,6$  an, so ergibt sich die einfache Volumenconstitution:  $\text{Co}_3^3 \text{O}_4^4 = 7 \times \overline{5,52} = \underline{38,64}$  wie beobachtet, an Einfachheit dem NiO und MgO entsprechend.

§. 23. Für das durch Umschmelzen mit Borax gereinigte Mangan  $= \text{Mn}$ ;  $m = 55$  ist beobachtet:  $s = 8,013$  John;  $v = 6,88$ . Für kohlehaltiges ist beobachtet:  $s = 7,206$  bis  $7,138$  Brunner;  $v = 7,63$  bis  $7,70$ .

Die John'sche Beobachtung ergibt, dass das Mangan mit dem Volumen  $= 6,9$  vorkommt, welches mit dem des Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers übereinstimmt. Es ist genau die Hälfte des Volumens des Magnesiummetalles, und das Vol. Mol. ist:  $\text{Mn}_4^5 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 4 \times \underline{6,9}$  wie beobachtet.

§. 24. Es ist in hohem Grade überraschend, welcher einfachen gesetzmässigen Zusammenhang die Volumina aller Manganoxyde erkennen lassen, sobald man auf Grund des Volumengesetzes und Sterengesetzes an ihre Untersuchung herangeht. Die Manganoxyde und ihre Hydrate zerfallen in zwei Gruppen. Die erste dieser Gruppen enthält das Mangan mit seiner Vol. Const. als Metall. Dahin gehören der Manganit und das Mangansuperoxyd und Superoxydhydrat. Die Beobachtungen sind:

1) Manganit  $= \text{Mn}_2 \text{O}_3, \text{H}_2 \text{O}$ ,  $m = 176$  ist rhombisch isomorph und isoster mit dem Göthit  $= \text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{H}_2 \text{O}$ ,  $m = 178$ . Göthit von Oberkirchen  $s = 4,32$  Breithaupt;  $v = 41,4$ . Von Lostwithiel, Cornwall  $s = 4,37$  Yorke;  $v = 40,8$ . Manganit von ?  $s = 4,328$  Haidinger;  $v = 40,7$ .

Künstl.  $s = 4,335$  Rammelsberg;  $v = 40,65$ . Göthit und Manganit sind isoster, ihr berechnetes Vol. ist 40,5.

2) Mangansuperoxyd =  $\text{MnO}_2$ ;  $m = 87$ . Es kommt als Polianit völlig rein vor, welcher, wie die Rechnung verlangt, 12% Sauerstoff gibt. Polianit,  $s = 4,838$  bis 4,880 Breithaupt;  $v = 17,99$  bis 17,83. Polianit von Cornwall  $s = 4,826$  Pisani;  $v = 18,0$ . Ber.  $v = 17,94$ .

3) Mangansuperoxydhydrat =  $\text{Mn}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $m = 165$ . Wernicke hat es auf electrolytischem Wege erhalten und gemessen: bei einer ersten Probe  $s = 2,465$  bis 2,663 Wernicke;  $s = 2,564$ ;  $v = 41,2$ ; bei einer zweiten Probe  $s = 2,596$  Wernicke;  $v = 41,0$ . Es gibt schon bei 100° Wasser ab. Berechnet  $v = 41,4$ .

§. 25. Um die Vol. Const. des Manganits zu ermitteln, gibt es, wie nunmehr in allen analogen Fällen, zweierlei Wege. Der eine Weg ist: Man untersucht, ob nach Abzug des ursprünglichen Metallvolumens für die übrigen Componenten ein Rest bleibt, welcher zu ersterem in einfachem Verhältniss steht. Dieser Weg führt hier sofort zum Ziele; denn zieht man von dem von Breithaupt beobachteten Volumen für  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 41,4$  das doppelte Metallvolumen  $\text{Mn}_2 = 13,8 = 2 \times 6,9$  ab, so bleibt für  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 27,6 = 2 \times 13,8$ , es bleibt also der doppelte Rest; es waltet daher im Manganit die Manganstere, und es enthält das Metall mit seinem ursprünglichen Volumen. Näher noch entspricht die Sauerstoffstere.

Der zweite Weg ist: man versucht, ob 1, 2, 3 oder 4 Atome der Verbindung ein Volumen vorstellen, welches mit einer der in der Verbindung möglicherweise waltenden Stere  $\overline{5,52}$  des Metalles, oder  $\overline{5,4}$  des Sauerstoffs oder  $\overline{5,52}$  des Wasserstoffs ohne Rest theilbar ist. Es ergibt sich sofort, dass 2 Atome mit der Sauerstoffstere  $\overline{5,4}$  ohne Rest theilbar sind; denn  $2 \times 40,6 = 81,2 = 15 \times \overline{5,4}$ , das Vol. Mol. ist daher:  $\text{Mn}_4^5\overline{\text{O}_6^6}$ ,  $\text{H}_4^2\text{O}_2^2 = 15 \times \overline{5,4} = 81,0 = 2 \times \overline{40,5}$  wie beobachtet.

Dass das Hydratwasser darin die Vol. Const.  $\text{H}_2^1\text{O}_1^1$  hat, ergibt sich aus dem vergleichenden Studium des iso-

morphen Diaspors, welcher die Aluminiumstere hat.<sup>1)</sup> (Man vergleiche damit den Göthit. §. 36.)

§. 26. Auch zur Ermittlung der Vol. Const. des Polianits führt der erste Weg direct zum Ziel; denn zieht man von  $\text{MnO}_2 = 17,9$  Vol. Mn = 6,9 ab, so bleibt Vol.  $\text{O}_2 = 11,0 = 2 \times 5,5 = 2$  Manganstere.

Das Mangansuperoxyd enthält daher ebenfalls das Mangan mit seinem Metallvolumen, und den Sauerstoff mit seiner normalen Vol. Const.  $\text{O}_1^1$  und der Manganstere. Es ist hiernach das Mangansuperoxyd als  $\text{Mn}_4\text{O}_8$ , nicht als  $\text{MnO}_2$  aufzufassen. Mangansuperoxyd =  $\text{Mn}_4^5\text{O}_8^8 = 13 \times 5,52 = 71,76 = 4 \times 17,94$  wie beob.

§. 27. Bei dem Mangansuperoxydhydrat fällt sofort in die Augen, dass es mit dem Manganit vom Volumen 40,5 bis 41,4 isoster ist. Sein Vol. Mol. ist daher mindestens zweiatomig, und hat die Manganstere. Es kann in keinem Falle das Mangansuperoxyd als solches enthalten, denn zieht man  $17,9 = \text{Vol. Polianit}$  vom Vol. des Hydrats = 41,4 ab, so bleibt 23,5 für das Wasser; ein Volumen, welches viel grösser wäre, als das des Eises, und daher völlig unwahrscheinlich ist. Für die wahrscheinlichste Vol. Const. halte ich: Mangansuperoxydhydrat =  $\text{Mn}_2^5\text{O}_4^4$ ,  $\text{H}_4^4\text{O}_2^2 = 15 \times 5,52 = 82,8 = 2 \times 41,4$  wie beob., worin das Mangan, wie das häufig bei den Schwermetallen vorkommt, sein doppeltes Metallvolumen hätte, und die Vol. Const. des Wassers die ebenfalls häufig vorkommende  $\text{H}_2^2\text{O}_1^1$  wäre. Es kann aber ebenso gut auch aufgefasst werden als:  $\text{Mn}_2^6\text{O}_4^4$ ,  $\text{H}_4^3\text{O}_2^2 = 15 \times 5,52 = 82,8 = 2 \times 41,4$  wie beob., worin das Mangan das doppelte Volumen hätte, mit welchem es in der 2. Gruppe von Oxyden enthalten ist, und das Wasser die Vol. Const.  $\text{H}_4^3\text{O}_2^2$  hätte, welche in der Regel dem Krystallisationswasser zukommt.

Hierüber kann erst später durch fernere Beobachtungen und Analogien Aufschluss gewonnen werden.

§. 28. Zur zweiten Gruppe von Manganoxiden ge-

1) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu München. 1877. p. 312.

hören das Manganoxydul, das Oxyd (der Braunit) und das Oxyduloxyd (das Hausmannit). Die Beobachtungen sind:

1) Manganoxydul =  $\text{MnO}$ ;  $m = 71$ ; regulär. Krystallisirt, von Wermland  $s = 5,18$  Blomstrand;  $v = 13,7$ . Künstlich in stärkster Glühhitze in Wasserstoff aus  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  erhalten, luftbeständig<sup>1)</sup>;  $s = 5,081$  bis  $5,101$  Rammelsberg;  $v = 13,9$  bis  $14,0$ . Berechnet:  $v = 13,8$ .

2) Braunit =  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ;  $m = 158$ ; quadratisch. Enthält kieselsaures Manganoxydul beigemischt. Von Elgersburg bei Ilmenau  $s = 4,818$  Haidinger;  $v = 32,6$ . Von St. Marcel  $s = 4,77$  Damour;  $4 = 33,1$ . Von Elgersburg i. M.  $s = 4,752$  Rammelsberg;  $v = 33,2$ . Berechnet  $v = 33,12$ .

3) Hausmannit =  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ;  $m = 229$ ; quadratisch. Von Ilmenau, sehr rein i. M.  $s = 4,867$  Rammelsberg;  $v = 47,1$ . Von Filipstadt sehr rein i. M.  $s = 4,835$  Rammelsberg;  $v = 47,4$ ; künstl.  $s = 4,674$  bis  $4,761$  Rammelsberg;  $v = 48,1$  bis  $49,0$ . Berechnet:  $v = 46,92$ .

§. 29. Für diese Gruppe von Manganoxyden ergibt sich zunächst die interessante Thatsache, dass das Volumen des Oxyduloxys =  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , des Hausmannits, genau die Summe der Volumina des Oxyduls und des Oxyds ist. In der That hat Rammelsberg beobachtet: Oxydul =  $\text{MnO} = 13,9$ ; Oxyd =  $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 35,2$ ; Oxyduloxyd =  $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 47,1 = 13,9 + 35,2$ .

Die zweite Thatsache ist, dass die Volumina dieser Oxyde alle durch die den Metallen der Magnesiumreihe eigene Stere  $\overline{5,52}$  ohne Rest theilbar sind, wenn das Molecül so genommen wird, dass darin eine gerade Anzahl von Manganatomen enthalten ist.

In der That ist das Volumenmolecül des Oxyduls  $\text{Mn}_2\text{O}_2 = 5 \times \overline{5,52} = 27,60 = 2 \times \overline{13,80}$  wie beob.; des Oxyds =  $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 6 \times \overline{5,52} = \underline{33,12}$  wie beob.; des Oxy-

1) Pogg. Ann. CXXIV. p. 513 u. d. f.

duloxyds =  $\text{Mn}_6\text{O}_8 = 17 \times \overline{5,52} = 93,82 = 2 \times \underline{46,91}$  wie beobachtet.

Es ergibt sich ferner: Vol. Oxyd =  $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 33,12$ ; Vol. Oxydul =  $\text{Mn}_2\text{O}_2 = 27,60 = 2 \times 13,8$ , also Vol. O =  $5,52 = \text{Manganstere}$ .

Hiermit folgt aus  $\text{MnO} = 13,80$ , weil  $\text{O} = 5,52$ , Vol.  $\text{Mn} = 8,28$ .

Das Sterengesetz gibt demnach hier sofort vollkommen sicheren Aufschluss über die Volumenconstitution dieser Oxyde, deren Volumenmolecüle sind: Manganoxydul =  $\text{Mn}_2^3\text{O}_2^2 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 13,8$  wie beob. Braunit = Manganoxyd =  $\text{Mn}_2^3\text{O}_3^3 = 6 \times \overline{5,52} = 33,12$  wie beob. Hausmannit = Oxyduloxyd =  $\text{Mn}_6^9\text{O}_8^8 = 17 \times \overline{5,52} = 93,92 = 2 \times \underline{46,91}$  wie beob.

Das Mangan ist darin enthalten als  $\text{Mn}_2^3 = 3 \times \overline{5,52} = 16,56 = 2 \times \underline{8,28}$ . Mit diesem Volumen und dieser Vol. Const. ist von den Metallen der Magnesiumreihe für sich nur das metallische Chrom beobachtet. Aber mit der nämlichen Volumenconstitution  $\text{R}_2^3$  sind Fe, Co, Cu und Zn auch in ihren Sulfureten enthalten, wie ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (Heft 10, 1878) dargelegt habe.

§. 30. In der ersten Gruppe der Manganoxyde, dem Polianit, und Manganit ist das Mangan mit seinem Volumen und der Vol. Const.  $\text{Mn}_4^6$  enthalten, welche für sich auch den Metallen Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer entspricht.

In der zweiten Gruppe der Manganoxyde, dem Oxydul, Braunit und Hausmannit, ist das Mangan mit der Volumenconstitution  $\text{Mn}_2^3$  enthalten, wie sie für sich auch dem Metall Chrom entspricht. Ich muss hier eine allgemeine Bemerkung anreihen.

Die Metalle der Magnesiumreihe haben für sich als Metalle sehr verschiedene Volumenconstitutionen, und haben, wie es scheint, gleichwohl stets die nämliche Stere =  $\underline{5,52}$ .

Die bis jetzt ermittelten Volumenconstitutionen dieser Metalle sind:

$$1) \overline{R}_2^3 = 3 \times \overline{5,52} = 16,56 = 2 \times \overline{8,28}.$$

Dahin gehört das Chrom als  $\overline{Cr}_2^3$ .

$$2) \overline{R}_2^5 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 2 \times \overline{13,8}.$$

So ist das Magnesium beobachtet als  $\overline{Mg}_2^5$ .

$$3) \overline{R}_3^4 = 4 \times \overline{5,52} = 22,08 = 3 \times \overline{7,36}.$$

Es ist wahrscheinlich, dass mehrere unter den Metallen der Magnesiumreihe auch in dieser Modification vorkommen, doch ist es durch die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen noch nicht völlig ausser Zweifel gestellt.

$$4) \overline{R}_3^5 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 3 \times \overline{9,2}.$$

So ist das Zink beobachtet als  $\overline{Zn}_3^5$ .

$$5) \overline{R}_3^7 = 7 \times \overline{5,52} = 38,64 = 3 \times \overline{12,88}.$$

So ist für sich das Cadmium constituirt als  $\overline{Cd}_3^7$ .

$$6) \overline{R}_4^5 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 4 \times \overline{6,9}.$$

So sind beobachtet das Eisen =  $\overline{Fe}_4^5$ ; das Kobalt =  $\overline{Co}_4^5$ ; das Nickel =  $\overline{Ni}_4^5$ ; das Mangan =  $\overline{Mn}_4^5$  und das Kupfer =  $\overline{Cu}_4^5$ .

§. 31. Hier ist Vol. Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer gleich halb Vol. Magnesium.

In verschiedenen Verbindungsgruppen sind sehr verschiedene dieser Metalle völlig isoster, die es für sich als Metalle keineswegs sind. So sind als Oxyde isoster das Magnesium und Nickel.

In vielen Silicaten sind isoster das Magnesium und Calcium. In vielen Salzen, z. B. in Sulfaten, sind isoster einerseits das Magnesium, Zink, Eisen, Kobalt und Kupfer; und andererseits das Mangan und Cadmium u. s. w.

Es geht hieraus hervor, dass jedes der Metalle der Magnesiumreihe in verschiedenen Gruppen auch mit verschiedenen der Volumenconstitutionen vorkommen kann, welche theilweise diesen Metallen für sich zukommen.

Es stellt sich aber auch ferner heraus, dass die

Leichtmetalle nicht selten mit ihrem halben, die Schwermetalle nicht selten mit ihrem doppelten Metallvolumen in Verbindungen angetroffen werden, und es tritt ferner die bemerkenswerthe Thatsache hervor, dass die Vol. Const. dieser Metalle in ihren Verbindungen in der Regel eine einfachere ist, als im isolirten Zustande; wie denn die meisten derselben in Verbindungen auch auftreten als  $R_1^1$ ,  $R_1^2$ ,  $R_1^3$  und  $R_1^4$ , welche einfachsten Volumenconstitutionen bei diesen Metallen für sich nicht angetroffen werden.

Es wird die Anzahl der gut untersuchten Substanzen jedoch erst noch eine viel grössere werden müssen, ehe es gelingen kann, allgemeine Regeln hierfür aufzufinden.

§. 32. Für das Kupfer ist das Volumen 7,0 beobachtet, nahe  $= \overline{6,90} =$  halb Magnesiummetall. Es kommt mit der Vol. Constitution  $\overline{Cu_4^5} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 4 \times \overline{6,9}$  wie Co, Fe, Mn und Ni vor.

Kupferoxydul  $= Cu_2O$ ;  $m = 142,6$ . Es scheint in zwei Modificationen vorzukommen.

A. Sehr reine Krystalle  $s = 5,749$  Le Royer und Dumas;  $v = 24,84$ ;  $s = 5,751$  Karsten;  $v = 24,8$ .

Es entspricht sehr genau der Volumenconstitution:  $\overline{Cu_4^5O_2^4} = 9 \times \overline{5,52} = 49,68 = 2 \times \overline{24,84}$  wie beob.

B. Dagegen haben beobachtet: nat. Kryst.  $s = 5,300$  Boullay;  $v = 26,9$ ; künstl.  $s = 5,375$  bis  $5,340$  Persoz;  $v = 26,6$  bis  $27,3$ . Diese Modification entspricht mit der  $\overline{O}$ -Stere dem Vol. Mol.:  $Cu_2^3O_1^2 = 5 \times \overline{5,4} = 27,0$  wie beob.

§. 33. Auch das Kupferoxyd  $= CuO$ ;  $m = 79,4$  scheint in zweierlei Zuständen vorzukommen. Es ist beobachtet: A. als Hüttenproduct:  $s = 6,451$  Jenzsch;  $v = 12,3$ . Als braunschwarzes Pulver:  $s = 6,401$  Herapath;  $v = 12,4$ .  $s = 6,430$  Karsten;  $v = 12,3$ .  $s = 6,322$  Filhol;  $v = 12,56$ , berechnet  $v = \underline{12,42}$ .

Es ist sofort ersichtlich, dass das Volumen  $12,42$  die Hälfte des für  $Cu_2O$  beobachteten Volumens ist, wonach mit der Kupferstere Kupferoxyd  $= \overline{Cu_4^5O_4^4} = 9 \times \overline{5,52} = 49,68 = 4 \times \underline{12,42}$  wie beob.

B. Für die natürliche Kupferschwärze dagegen ist beob. Von Copper Harbor, Nordamerika  $s = 5,952$  Rammelsberg;  $v = 13,3$ .  $s = 5,386$  bis  $5,141$  Teschemacher und Hayes;  $v = 14,8$  bis  $15,4$ . Dieses Kupferoxyd scheint der zweiten Art des Oxyduls zu entsprechen als  $\text{Cu}_2^3\text{O}_2^2 = 5 \times \overline{5,4} = 27,0 = 2 \times \underline{13,5}$ .

Es kommt hiernach wahrscheinlich sowohl das Oxydul als das Oxyd dimorph vor.  $\alpha$  Oxydul  $= \overline{\text{Cu}_4^5\text{O}_4^4} = 9 \times \overline{5,52} = 49,68 = 2 \times \underline{24,84}$  wie beob.;  $\alpha$  Oxyd  $= \overline{\text{Cu}_4^5\text{O}_4^4} = 9 \times \overline{5,52} = 49,68 = 4 \times \underline{12,42}$  wie beob.  $\beta$  Oxydul  $= \text{Cu}_3^2\text{O}_1^2 = 5 \times \overline{5,4} = 27,0$  w. beob.;  $\beta$  Oxyd  $= \text{Cu}_2^3\text{O}_2^2 = 5 \times \overline{5,4} = 27,0 = 2 \times \underline{13,5}$  nahe wie beob.

§. 34. Sehr lehrreich in Bezug auf die Theorie sind die Eisenoxyde. Das Eisen hat wie das Mg, Zn, Cd, Mn, Cr, Co, Ni und Cu die Stere  $\overline{5,52}$ .

Das metallische Eisen hat die nämliche Vol. Const. wie die Metalle Co, Ni, Mn und Cu, und ist zu betrachten als  $\overline{\text{Fe}_4^5} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 4 \times \underline{6,90}$ .

Für weiches kohlefreies Eisen, aus einer Eisensilicateschlacke gewonnen, hat Sefström gemessen  $s = 8,089$  womit  $v = 6,92$ .

§. 35. Für die Eisenoxyde liegen die Beobachtungen vor:

1) Eisenglanz  $= \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $m = 160$ ; rhomboëdrisch. Er ist häufig verunreinigt, besonders mit Titaneisen. Alle Verunreinigungen, welche gefunden wurden, erniedrigen seine Dichtigkeit. Die grösseren beobachteten Dichtigkeiten sind deshalb sicher die genauesten.

Als grösste Dichtigkeit des Eisenglanzes hat Breithaupt beobachtet  $s = 5,261$  und  $v = 30,37$ .

An Eisenglanz von Elba, frei von Titan, hat Rammelsberg beobachtet  $s = 5,283$  und  $v = 30,29$ .

Das wahre Volumen des Eisenglanzes ist hiernach  $v = 30,3$  bis  $30,4$ . Es ergibt sich in gleicher Weise auch indirect. Der titanhaltige Eisenglanz von Kragerø enthält nach Rammelsberg 12 At. Eisenglanz auf 1 At. Titaneisen; hiermit ist  $m = 2074$ . Für denselben ist beob.



$s = 5,2309$  Rose und  $s = 5,241$  Rammelsberg; i. M.  $s = 5,236$  und  $v = 396,1$ . Zieht man das Volumen von 1 Atom Titaneisen  $= 32,5$  hiervon ab, so bleibt  $12 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 = 363,6 = 12 \times 30,3$ . Berechnet  $v = 30,36$ .

2) Dem Eisenglanze schliesst sich unmittelbar an das Hydrat desselben, der Göthit  $= \text{Fe}_2 \text{ O}_3, \text{ H}_2 \text{ O}$ ;  $m = 178$ ; rhombisch; von Oberkirchen  $s = 4,32$ ; Breithaupt;  $v = 41,4$ ; von Lostwithiel, Cornwall  $s = 4,37$ ; Yorke;  $v = 40,8$ .

3. Roth's Eisenoxyd  $= \text{Fe}_2 \text{ O}_3$ ;  $m = 160$ .  $s = 4,959$  Herapath;  $v = 32,3$ .

Ueber der Spirituslampe geglüht  $s = 5,17$  H. Rose;  $v = 31,0$ . Ueber dem Kohlenfeuer geglüht  $s = 5,04$  H. Rose;  $v = 31,8$ .

Bei  $300^\circ$  getrocknet  $s = 4,784$  bis  $4,686$  Malaguti;  $v = 33,5$  bis  $34,1$ . Berechnet  $v = 32,4$ . Regulärer Martit, der gewöhnlich für eine Pseudomorphose nach Magneteisen gehalten wird: von Brasilien  $s = 4,809$  bis  $4,833$  Breithaupt;  $v = 33,1$  bis  $33,3$ . Rammelsberg fand im Brasilianischen Martit  $1,83$  bis  $2,30\%$   $\text{Fe O}$ , aber auch das höhere  $s = 5,155$ , womit  $v = 31,0$ .

4) Magneteisen  $= \text{Fe}_3 \text{ O}_4$ ;  $m = 232$ . Regulär. Vom Zillerthal  $s = 5,148$  Rammelsberg;  $v = 45,07$ . Von Traversella  $s = 5,106$  Rammelsberg;  $v = 45,43$ . Von Balmy, Alathal  $s = 5,185$  Rammelsberg;  $v = 44,74$ . Norberg, Westmanland  $s = 5,002$  Rammelsberg;  $v = 46,38$ . I. M. nach Rammelsberg  $v = 45,42$ .

Für Magneteisen ist  $s = 4,96$  bis  $5,07$  Breithaupt; i. M.  $s = 5,02$  und  $v = 46,2$ . Das Mittel der Bestimmungen von R. und B. ist  $v = 45,8$ ; berechnet  $v = 45,90$ .

Auch die Eisenoxyde gehören wie die Manganoxyde und Kupferoxyde zwei Gruppen an. Die eine derselben enthält das Eisen mit seinem Metallvolumen und zwar der Eisenglanz und der Göthit. Die andere enthält das Eisen als  $\text{Fe}_2^3$ ; dahin gehört das rothe Eisenoxyd und das Magneteisen.

Mit der V. C. des metallischen Eisens findet sich das Eisen im Eisenglanze, dessen Vol. Mol. zu betrachten

ist als Eisenglanz  $= \overline{\text{Fe}_4^5 \text{O}_6^6} = 11 \times \overline{5,52} = 60,72 = 2 \times \underline{30,36}$  exact wie beobachtet.

§. 36. Dem Eisenglanze schliesst sich unmittelbar an das natürliche Eisenoxydhydrat, der Göthit. Er enthält das Oxyd mit der V. C. des Eisenglanzes, und das Wasser mit der V. C.  $\text{H}_2^1 \text{O}_1^1$ , mit welcher sich dasselbe in all den Oxyden findet, welche das Hydratwasser erst in sehr hohen Temperaturen verlieren. Hiernach ist das V. M. von Göthit  $= \overline{\text{Fe}_4^5 \text{O}_6^6}$ ,  $\text{H}_4^2 \text{O}_2^2 = 15 \times \overline{5,4} = 81,0 = 2 \times \underline{40,5}$  wie beob. Mit dem Göthit ist isoster und isomorph der Manganit  $= \overline{\text{Mn}_4^5 \text{O}_6^6}$ ,  $\text{H}_4^2 \text{O}_2^2 = 15 \times \overline{5,4} = 81,0 = 2 \times \underline{40,5}$  wie beob.

Hier liegt nun eine äusserst lehrreiche Beziehung vor. Für das V. M. von Korund und Diaspor habe ich nachgewiesen, dass sie zu betrachten sind als Korund  $= \overline{\text{Al}_2^2 \text{O}_3^3} = 5 \times \overline{5,14} = 25,7$  wie beob. Diaspor  $= \overline{\text{Al}_2^2 \text{O}_3^3}$ ,  $\text{H}_2^1 \text{O}_1^1 = 7 \times \overline{5,14} = 35,98$  wie beob.

Beide enthalten die Aluminiumstere  $= \overline{5,14}$  und das Aluminium mit seinem halben Metallvolumen; denn das Metall ist  $\overline{\text{Al}_1^2} = 2 \times \overline{5,14} = 10,28$  wie beob.

Nun sind Korund und Eisenglanz rhomboëdrisch isomorph; Diaspor, Göthit und Manganit sind rhombisch isomorph. Im Diaspor ist die Thonerde als Korund, im Göthit ist das Eisenoxyd als Eisenglanz, jedoch wahrscheinlich mit der O Stere enthalten. In soweit ist die Analogie eine vollkommene.

Dagegen enthält der Eisenglanz und Göthit das Eisen, der Manganit das Mangan mit seiner Metallcondensation, während Korund und Diaspor das Aluminium, das Leichtmetall, mit seinem halben Metallvolumen enthalten.

Der rhomboëdrische Korund und der rhombische Diaspor enthalten die Aluminiumstere  $= \overline{5,14}$ ; der rhomboëdrische Eisenglanz enthält die Eisenstere, und der rhombische Göthit und Manganit, mit den entsprechenden Aluminiumverbindungen isomorph, enthalten die Sauerstoffstere  $= \overline{5,4}$ .

Der Sauerstoff hat in all diesen Verbindungen die V. C.  $O_1^1$ ; das Hydratwasser die V. C.  $H_2^1 O_1^1$ ; aber der Sauerstoff ist im Korund und Eisenglanz mit der entsprechenden Metallstere behaftet: Ein Atom  $O_1^1$  hat im Korund und Diaspor das Volumen  $= \overline{5,14}$ ; ein Atom  $O_1^1$  hat im Eisenglanze das Volumen  $= \overline{5,52}$ ; das Atom Hydratwasser  $= H_2^1 O_1^1$  hat im Diaspor das Volumen  $2 \times \overline{5,14} = \overline{10,28}$ ; das Atom Hydratwasser  $= H_2^1 O_1^1$  hat im Göthit und Manganit das Volumen  $2 \times \overline{5,4} = \overline{10,8}$ .

§. 37. Analoge einfache Beziehungen ebenso wie hier in exacter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, stellen sich in allen gut untersuchten Gruppen heraus, und berechtigten deshalb zur Aufstellung des Sterengesetzes.

Ob dasselbe ausreichen wird, die V. C. aller Verbindungen zu erklären, muss für jetzt dahingestellt bleiben. Das Sterengesetz bewährt sich jedoch in so vielfacher und in so prägnanter Weise, dass in demselben jedenfalls die den Volumenverhältnissen fester Körper zu Grunde liegende Gesetzmässigkeit in zahlreichen Gruppen ihren genauen Ausdruck findet.

§. 38. Die Existenz des regulären Eisenoxydes oder Martits ist noch fraglich. Für das auf chemischem Wege dargestellte rothe Eisenoxyd  $= Fe_2 O_3$  ist beobachtet  $v = 31,0$  bis  $34,1$ . Ich halte für wahrscheinlich dass ihm die V. C. des Braunit, aber die Sauerstoffstere zukömmt, und es daher zu betrachten ist als: Rothes Eisenoxyd  $= Fe_2^3 \overline{O_3^3} = 6 \times \overline{5,4} = \overline{32,4}$  wie i. M. beob.; der quadratische Braunit hat die Manganstere, und ist Braunit  $= \overline{Mn_2^3 O_3^3} = 6 \times \overline{5,52} = \overline{33,12}$  wie beob.

Mit der V. C.  $= Fe_2^3$  ist das Eisen in einer grösseren Zahl seiner Verbindungen wiederzufinden, analog wie das Mangan in der Mehrzahl seiner Oxyde als  $Mn_2^3$  enthalten ist.

§. 39. Es ist dahin unmittelbar zu zählen das Magnet-eisen, welchem, gleichwie den Spinellen und Chrysolithen die Sauerstoffstere  $= \overline{5,4}$  angehört. Hiernach

ist Magneteisen =  $\text{Fe}_6^9 \overline{\text{O}_8^8} = 17 \times \overline{5,4} = 91,8 = 2 \times \overline{45,9}$  wie i. M. beob. Dem Magneteisen entsprechend erweist sich der mit demselben regulär isomorphe gewöhnliche Spinell als  $\text{Mg}_1^1 \text{Al}_2^2 \overline{\text{O}_4^4} = 7 \times \overline{5,4} = \overline{37,8}$  wie von G. Rose beobachtet. Dagegen ist mit dem Magneteisen von analoger Zusammensetzung, aber heteromorph und heteroster der quadratische Hausmannit, in welchem die Manganstere waltet, denn es ist Hausmannit =  $\overline{\text{Mn}_6^9 \text{O}_8^8} = 17 \times \overline{5,52} = 93,82 = 2 \times \overline{46,91}$  wie beob. Auch diese Beziehung erscheint als eine recht lehrreiche. Die regulären Spinelle und das Magneteisen haben mit dem quadratischen Hausmannit analoge Zusammensetzung und Volumenconstitution; aber in den regulären Spinellen und dem Magneteisen waltet die Sauerstoffstere, im quadratischen Hausmannit die Metallstere.

Karlsruhe, 16. März 1878.

### VIII. *Bemerkungen über die Electricitätsleitung der Flamme; von Hermann Herwig.*

Im III. Bande dieser Annalen p. 436 ff. wendet sich Hr. Ferd. Braun in einem längeren Aufsätze gegen meine Arbeit „über die sogenannte Unipolarität der Flammenleitung.“<sup>1)</sup> Ich erlaube mir seinen Darstellungen gegenüber, die ich in keinem Punkte anerkennen kann, kurz das Folgende zu bemerken.

Den hauptsächlichsten Anstoss nimmt Hr. Braun an der von mir vorgenommenen Verwendung und theilweisen Erklärung seiner Versuche über den Zusammenhang zwischen unipolarer Flammenleitung und Eigenströmen der Flamme. Er berechnet aus seinen Versuchen die

1) Wied. Ann. I. p. 516.

electromotorische Kraft der Eigenströme der Flamme, nimmt eine von aussen gegebene electromotorische Kraft hinzu, addirt beide Kräfte und baut auf die Annahme, dass in der so gewonnenen Summe das Wirksame im Sinne meiner Erklärung gegeben sei, weitere Schlüsse. Eine solche Berechnung hat aber mit meiner Auffassung gar nichts zu thun. Ich erkläre die eigenthümlichen Erscheinungen an der Flammenleitung damit, dass ich eine electriche Ladung der Flammengase annehme und daraus eine Abstossungskraft zwischen den geladenen Flammengasen und der gleichnamigen Electrode ableite, welche die Berührung zwischen beiden erschwert. Diese Abstossungskraft ist also das Product aus einer von der Ladung der Flammengase abhängigen Function und aus einer eben-solchen durch die Potentialdifferenz auf den Electroden bestimmten. Die Abstossungskraft kann demnach verstärkt und damit der unipolare Widerstand der Flamme vermehrt werden:

1. Durch Erhöhung der von aussen gegebenen Potentialdifferenz auf den Electroden (wird behandelt in §. 4 meiner Abhandlung).

2. Durch Erhöhung des Ladungszustandes der Flammengase in gleicher Weise an beiden Electroden (wird behandelt in §. 5).

3. Durch einseitige Erhöhung des Ladungszustandes der Flammengase an der entscheidenden Electrode unter Benutzung eines Eigenstromes der Flamme. Kehrt man diesen dritten Fall um und vermindert unter Benutzung eines Eigenstromes der Flamme deren Ladungszustand an der entscheidenden Electrode, so wird natürlich die Abstossungskraft vermindert (wird behandelt in §. 6).

Im Falle Nr. 2 erreicht man also dasselbe, wie wenn man bei ungeändertem Ladungscharakter der Flammengase die äussere Potentialdifferenz entsprechend erhöht hätte, und im Falle Nr. 3 erreicht man je nach der Richtung des benutzten Eigenstromes der Flamme entweder dasselbe oder das entgegengesetzte. Das ist der Sinn

meiner früheren Auseinandersetzungen. Ich denke, das alles wäre hinreichend klar und übersichtlich in meiner Arbeit ausgedrückt.

Wollte Hr. Braun vom Standpunkte dieser Auffassung aus seine Versuche berechnen, so musste er also das, was er addirt hat, in roher Annäherung gesprochen, multipliciren. Das Resultat seiner Rechnung würde dann besagen, dass die Ladung der Flammengase von ähnlicher Grössenordnung sei, wie die aus den Eigenströmen der Flamme hervorgehenden Potentialdifferenzen, was vielleicht zu den Hankel'schen Spannungsmessungen an der Flamme stimmen würde. Ich hatte diesen Gesichtspunkt von Anfang an in Erwägung gezogen, hielt es jedoch noch für verfrüht, auf Grundlage von so complicirten Versuchen, wie es die in Frage stehenden für diesen Theil der Sache sind, etwas derartiges zu äussern.

Durch das Vorstehende dürfte das Hauptbedenken des Hrn. Braun erledigt sein. Im übrigen muss ich bekennen, dass mir ausser dem einen sich durch die Gesamtheit der Braun'schen Versuche hindurchziehenden Resultate (welches ich übrigens durch einfachere Versuche selbst noch zu bestätigen suchte), wonach ein mit dem äusseren Strom gleichgerichteter Eigenstrom der Flamme deren Widerstand erhöht und umgekehrt, die sonstigen Details dieser Versuche für meinen Zweck kaum verwerthbar erschienen. Sie sind eben, von anderen Gesichtspunkten geleitet, geradezu in absichtlicher Weise complicirt worden (durch Umgebung der beiden Electroden mit ganz heterogenen Gasen). So halte ich, um nur ein Beispiel anzuführen, welches Hr. Braun gleichfalls zu einem Angriffe gegen meine Anschauung benutzt hat, es noch nicht für ausgemacht, wenn er einen mit der electromotorischen Kraft wachsenden Widerstand auch an der Anode gefunden haben will.<sup>1)</sup> Die Formel, wonach er den einschlägigen Versuch<sup>2)</sup> seiner früheren Abhandlung be-

---

1) l. c. p. 443.

2) Pogg. Ann. CLIV. p. 503.

rechnete, setzt nämlich das Fehlen jedes Potentialsprunges innerhalb der beiden Zweige seiner Stromverbindung voraus. Die Verzweigungspunkte waren aber durch zwei Platindrähte gegeben, deren einer eine reine Platinöse in der Flamme berührte, während der andere sich in unmittelbarer Nähe einer mit Salz behafteten Platinöse befand. Hiernach ist es nicht nur jedenfalls zunächst unerwiesen, dass keine Potentialsprünge im Spiele waren, sondern man würde sogar sehr schwer angeben können, wo speciell in den Zweigen dieselben etwa liegen. Für die Entscheidung derartiger Fragen müssen die Versuche eben unbedingt in einfacherer Weise angeordnet werden.

Noch viel weniger kann ich die bekannten von Hrn. Braun citirten Versuche E. Becquerel's<sup>1)</sup> als entscheidend gegen meine Auffassung erachten. Bekanntlich wird von kompetenter Seite<sup>2)</sup> sogar bezweifelt, ob dieselben überhaupt die electrische Leitungsfähigkeit hoch erhitzter Gase dargethan haben. Darüber will ich mich des Urtheils enthalten. Dagegen muss ich es mit Bestimmtheit zurückweisen, wenn man alle Einzelresultate der Versuche in der Art, wie sie Hr. Becquerel ausspricht, für erwiesene Thatsachen ausgibt. Ebenso, wie Hr. Becquerel die Verringerung des Leitungswiderstandes durch Vergrösserung der Kathode beobachtet hat, hat er auch gefunden, dass der Widerstand grösser wird bei stärkerer Batterie und kleiner bei grösserer Intensität (durch Ausschaltung äusserer flüssiger Widerstände). Davon kann man sich nicht nur, wie Hr. Becquerel sagt<sup>3)</sup>, keine genügende Rechenschaft geben, sondern das ist geradezu ein offener Widerspruch. Die Versuche sind also keinesfalls, ich will nicht sagen mit der nöthigen Vorsicht, sondern nur mit der nöthigen Einfachheit angeordnet gewesen, um die Details ihrer Resultate als verwerthbar für die Entscheidung fundamentaler Fragen erscheinen zu

---

1) Ann. d. chim. et phys. (3) XXXIX. p. 355.

2) Man sehe Wiedemann's Galvan. 2. Aufl. I. §. 226.

3) l. c. p. 387.

lassen. Speciell die Prüfung meiner Anschauungen verlangt einfache Versuche, wie Hr. Braun selbst zugibt.

Vor der Hand glaube ich daher nicht, dass meiner Erklärungsweise der Flammenleitung etwas Wesentliches im Wege steht.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch die Bemerkung, dass es doch wohl ein Irrthum von Hrn. Braun war, wenn er meinte, ich hätte alles, was ich zur Erklärung des aus seinen Versuchen Benutzten gesagt, für „fast selbstverständlich“ ausgegeben. In dem Falle hätte ich nicht meine ausführliche Abhandlung zu schreiben brauchen; denn ebenso selbstverständlich wäre dann der ganze Inhalt derselben gewesen. Ich habe vielmehr so nur einen einzelnen Punkt (langsames Wachsen des Flammenwiderstandes, als der electromotorischen Kraft) bezeichnet, nachdem die Grundanschauung bereits vollständig von mir entwickelt war.

Darmstadt, den 26. April 1878.



## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND IV.

---

*I. Ueber die zur vollen Ladung einer condensatorischen Platinwasserzelle erforderliche Electricitätsmenge und über die Distanz der Molecüle im flüssigen Wasser; von Hermann Herwig.*

---

Nachdem ich in zwei vorangegangenen Arbeiten<sup>1)</sup> die condensatorischen Eigenschaften einer polarisirbaren Flüssigkeitszelle näher untersucht und namentlich in der zweiten Arbeit durch vergleichende Wärmemessungen den directesten Beweis dafür geliefert habe, dass schwache Potentialdifferenzen in einer solchen Zelle (abgesehen von der electrolytischen Convection) durchaus keine gewöhnlichen electricischen Ströme bewirken können, dürfte es nunmehr vielleicht nicht mehr verfrüht erscheinen, wenn ich aus der neuen Hypothese, welche ich im Anschluss an die Anschauungen der Herren Varley und Helmholtz über diesen Fall weiter entwickelt habe, eine bedeutsame Consequenz zu ziehen mir erlaube. Meine Hypothese gestattet nämlich in besonders unmittelbarer Weise einen oberen Grenzwert für die Distanz der Molecüle im flüssigen Wasser (resp. in anderen ähnlichen Electrolyten) anzugeben. Hierzu ist es aber zunächst nöthig, diejenige Electricitätsmenge zu kennen, welche eine mit Platinelectroden versehene Wasserzelle bei gerade erreichter Zersetzungspotentialdifferenz füllt, und habe ich mich mit der Bestimmung dieser Electricitätsmenge in einer grösseren Versuchsreihe befasst.

---

1) Wied. Ann. II. p. 566 und IV. p. 187.

Schon in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand, welche nur die relativ einfachen Verhältnisse behandelte, die bei Anwendung von weit unter der Zersetzungspotentialdifferenz liegenden Kräften stattfinden, ist es hinreichend hervorgetreten, wie complicirt der Werth der Capacität der Flüssigkeitszelle von den Bedingungen jedes Versuches abhängt. Die Complicirtheit steigert sich jedoch noch sehr, wenn man bis nahe zur Zersetzungspotentialdifferenz heraufgeht, wie sich nach den damaligen Erfahrungen bereits erwarten liess. Es ist deshalb die grösste Vorsicht in der Verwerthung der einzelnen Versuche für den augenblicklich verfolgten Zweck zu beobachten, wenn man einigermaassen sichere Resultate erzielen will. Die Berücksichtigung der folgenden Gesichtspunkte dürfte indessen vor der Hand genügen, um ein angenähertes Urtheil über die zur vollen Ladung einer Platinwasserzelle erforderliche Electricitätsmenge zu gewinnen, wenn auch damit die ganze, eben sehr vielseitige Frage natürlich noch keineswegs erschöpft ist.

Zuvörderst ist diejenige Grösse, welche ich den Convectionswiderstand genannt habe, von hervorragender Bedeutung für den vorliegenden Fall. Dieser Widerstand wurde in der ersten Arbeit annähernd constant gefunden, wenigstens insoweit, als seine Veränderlichkeit während eines einzelnen Ladungs- oder Entladungsstromes von entschieden geringerem Belange war, als die gleichzeitige Veränderlichkeit der Condensatorcapacität. Die zwei wesentlichsten Beweise hierfür waren wohl die, dass einmal in vielen Versuchsreihen ein ganz gleicher Verlauf von Ladungs- und Entladungsstrom gefunden wurde, und dass zweitens die direct zu beobachtenden Endwerthe des Convectionswiderstandes sich nicht abhängig von der angewandten electromotorischen Kraft  $E$  zeigten. Diese beiden Argumente treffen nun nicht mehr zu, wenn man mit Kräften  $E$  operirt, die in der Nähe der Zersetzungspotentialdifferenz liegen. Einen überall gleichen Verlauf von Ladungs- und Entladungsstrom habe ich dort niemals

mehr beobachten können und die Endwerthe des Convectionswiderstandes nehmen für grosse  $E$  mit wachsendem  $E$  ab. Liegt aber keine Wahrscheinlichkeit für die Constanz des Convectionswiderstandes während eines einzelnen Versuches mehr vor, so ist es unmöglich, für die im ganzen beobachteten Electricitätsmengen des Ladungs- oder Entladungsstromes dasjenige Quantum, welches vermittelt des Processes der electrolytischen Convection die Flüssigkeitszelle wirklich durchsetzt, zu trennen von dem zur Ladung der Zelle verbrauchten Quantum. Es erschien deshalb unthunlich, directe Beobachtungen in der unmittelbaren Nähe der Zersetzungspotentialdifferenz vorzunehmen.

Ich habe aus diesem Grunde die Versuche mit der Kraft  $E = 1$  Volt (0,52 Grove) durchgeführt und in später anzugebender Weise auf die Zersetzungspotentialdifferenz von 1,7 Volts umgerechnet. Bis zu 1 Volt hin fand ich nämlich die Endwerthe des Convectionswiderstandes in wiederholten Versuchsreihen unabhängig von der Grösse der Kraft  $E$ , wenigstens wenn überhaupt sehr grosse Convectionswiderstände vorlagen. Ueber 1 Volt hinaus habe ich durchweg, selbst bei sehr grossen Convectionswiderständen, ein entschiedenes Abnehmen derselben mit wachsendem  $E$  gefunden. Was ferner die Uebereinstimmung von Ladungs- und Entladungsströmen betrifft, so konnte ich einen ganz gleichen Verlauf beider Ströme auch schon bei einer Kraft von 1 Volt und bei Anwendung der hier erforderlichen blanken Platinbleche nicht mehr beobachten. Wohl aber berechnete sich in mehreren Fällen eine gleiche Gesamtintensität für beide Ströme, wenn die mit constantem Widerstande angenommene Conventionsströmung in Abzug gebracht war. Das dürfte genügen, um für diese Fälle wenigstens einen solchen constanten Widerstand zuzulassen und damit die Berechnung der zur Ladung verwandten Electricität zu ermöglichen.

Ausser der Schwierigkeit, welche die Convection der Untersuchung bereitete, war eine weitere von seiten der

remanenten Drehungen der electrolytischen Molecüle gegeben, wie sie in der früheren Arbeit vielfach gefunden waren. Es durften natürlich nur solche Versuche zur Berechnung verwerthet werden, die ohne eine irgend erhebliche remanente Drehung verliefen. Bis jetzt habe ich die Bedingungen für das Vermeiden der remanenten Drehungen nur erst theilweise ausfindig zu machen vermocht. Mehrfache Versuche sind indessen ohne eine solche Störung durchgeführt worden. Man möge noch beachten, dass das Mittel, welches man bei analogen magnetischen Untersuchungen anwenden kann, um sich von remanenten Drehungen der Molecularmagnete frei zu machen, nämlich die Umkehr der Ströme, im vorliegenden Falle nicht gestattet ist, da hierdurch sofort die lebhaftesten Convectionsströme hervorgerufen werden würden, für welche der Widerstand am allerwenigsten als constant anzusehen wäre.

Es war ferner nöthig, mit grossen Widerständen  $R$  für die Drahtzuleitung zur Flüssigkeitszelle zu operiren, weil bei zu schnellem Stromabfall die Veränderlichkeit der Condensatorcapacität  $c$  während des ersten Intervalles der ganz nach dem früheren Schema ausgeführten Beobachtungen die Berechnung der Gesamtintensität illusorisch machen würde. Man würde bei kleinerem  $R$  eine zu grosse Gesamtintensität durch die später anzugebende Rechnung erhalten.

Mit Einhaltung der durch das Vorige gegebenen Gesichtspunkte habe ich nun im genauen Anschlusse an die erste Arbeit die definitiven Versuche folgendermaassen ausgeführt. Ein wenig angesäuertes Wasser (1 Vol. Schwefelsäure auf etwa 1000 Vol. Wasser) befand sich zwischen sehr dicken (0,2 mm), möglichst blanken Platinplatten, die rückwärts mit Wachs beklebt waren. Beiderseits blanke Platten würden die Berechnung weniger sicher erscheinen lassen, da man auf den abgewandten Seiten der Platten vielleicht nur angenähert eine solche Drehung der electrolytischen Molecüle voraussetzen darf, wie auf den zugewandten Seiten. Die Platten waren vorher ausgeglüht

und unmittelbar darauf bewacht und in die Flüssigkeit gesenkt. Alsdann wurden lange Zeit wiederholt Ströme der gleichen Richtung und nicht stärker, als die zur Messung beabsichtigten, hindurchgeführt und darauf die Zelle durch einen sehr kleinen Widerstand in sich geschlossen viele Stunden oder selbst Tage lang stehen gelassen. Hierdurch erzielt man am sichersten grosse und constante Convectionswiderstände. Glückte es darauf in den detaillirt ausgeführten Versuchen annähernd constante Gesammtintensitäten für Ladungs- und Entladungsstrom gleich beim ersten Versuche eines Beobachtungstages und dasselbe bei weiteren, sich direct anschliessenden Versuchen zu erhalten, so konnte man remanente Drehungen als im wesentlichen nicht vorhanden erachten. Wenn ausgeprägte remanente Drehungen im Spiele waren, so gab sich das daran zu erkennen, dass der erste Entladungsstrom, sowie alle nachfolgenden Ladungs- und Entladungsströme entschieden schwächer waren als der erste Ladungsstrom eines Beobachtungstages. Es ist mir unter ziemlich zahlreichen Versuchen nur in wenigen Fällen gelungen, unbedenklich brauchbare Versuche im Sinne der ganzen vorstehenden Kritik zu erhalten.

Um einen Einblick in die Berechnung der Electricitätsmengen zu geben, will ich zwei solcher Versuche genauer mittheilen. Die folgende Tabelle (p. 470), welche ganz, wie die Tabellen der ersten Arbeit, zu verstehen ist, enthält die Beobachtungen des einen Versuches. Die Capacitäten sind wieder, wie früher, sehr veränderlich. Ich habe nun für den Ladungsstrom nur den ersten Werth der Capacität für das erste Intervall zur Berechnung benutzt. Ist  $Q_1$  der Werth von  $Q$  für  $t=15''$ , wobei  $Q$  nach Gleichung (3) der ersten Arbeit zu berechnen ist, so würde  $cQ_1$  die zur Ladung während der ersten 15 Secunden verbrauchte Electricitätsmenge sein. Wegen der Veränderlichkeit von  $c$  erhält man aber mit dem in der Tabelle angeführten ersten Durchschnittswerthe von  $c$  eine zu grosse Electricitätsmenge. Es findet sich so:

Tabelle I.

$E = 0,52$  Grove = 1 Volt.  $R = 8656$  Ohms.  $w = 516000$  Ohms. Grösse jeder der eintauchenden Platten 7,4 qcm, Distanz derselben 2 mm.  $\varphi_z = 9$ .

$t$ in Sec.	Ladungsstrom.		Entladungsstrom.	
	$q - q_z$	$c$ in Farads.	$q$	$c$ in Farads.
0	536,3	0,000586	536,3	0,000872
15	26,5	0,003454	71	0,002127
30	15,9	0,00591	31	0,00338
45	11,8	0,00813	18,4	0,00448
60	9,5	0,00955	12,4	0,00638
75	7,9	0,01072	9,4	0,00737
90	6,7	0,01598	7,4	0,00840
105	6	0,01419	6	0,00967
120	5,3	0,02608	5	0,01633
270	2,7	0,03372	1,7	0,03372
420	1,6	0,03901	0,8	—
720	0,7	—	0	—
1020	0	—	—	—

$$c Q_1 = \text{nahezu } c E \left( 1 - e^{-\frac{15}{cR}} \right) = 0,000557 E$$

als zu grosser Werth.

Für die übrigen Intervalle genügt es bei dem dort langsam gewordenen Stromabfall einfach folgendermaassen zu rechnen. Da die Kraft  $E$  bei völlig metallischem Schliessungsbogen vom Widerstande  $R$  die feste Ablenkung von 545,3 (= 536,3 +  $\varphi_z$ ) Scalentheilen hervorruft, so ist die ganze nach Ablauf der ersten 15 Secunden zur Ladung noch verwandte Electricitätsmenge nahezu auszudrücken durch:

$$\frac{E}{545,3 R} \left\{ 15 \left( \frac{26,5 + 15,9}{2} + \frac{15,9 + 11,8}{2} \dots + \frac{6 + 5,3}{2} \right) + 150 \left( \frac{5,3 + 2,7}{2} + \frac{2,7 + 1,6}{2} \right) + 300 \left( \frac{1,6 + 0,7}{2} + \frac{0,7}{2} \right) \right\}.$$

Diese Electricitätsmenge ist in Farads ausgedrückt, wenn  $E$  in Volts und  $R$  in Ohms gerechnet wird. Dieselbe

ist wiederum ein wenig zu gross, da für jedes einzelne Intervall ein linearer Stromabfall angerechnet ist.

Der vorstehende Ausdruck ist gleich  $0,000525 E$ , so dass die Gesamtladung jetzt gegeben ist durch höchstens  $0,00108 E$ .

Nach dieser Rechnung würde ungefähr die Hälfte der überhaupt zur Condensation gelangenden Electricität während der ersten 15 Secunden in die Zelle fliessen und die andere Hälfte in der ganzen darauffolgenden Zeit. Dabei ist aber ohne Zweifel in der Berechnung der ersten Hälfte entschieden weiter über die Wahrheit hinausgegangen worden, als bei der zweiten Hälfte. Nach 15 Secunden wäre also in Wirklichkeit wohl kaum die Hälfte der Electricität eingeflossen und doch würde man nach Gleichung (3) der ersten Arbeit für den Augenblick  $t = 15''$  mit dem ersten oben gefundenen  $c$  bereits einen Werth von etwa  $0,95 E$  für  $Q$  finden. Das veranschaulicht auf das Deutlichste die Veränderlichkeit von  $c$  und zeigt, worauf ich zum Ueberfluss nochmals aufmerksam mache, dass alle diejenigen Formeln in meinen Arbeiten über diesen Gegenstand, die die Constanz von  $c$  voraussetzen, wohl zu Vergleichen, aber nicht ohne weiteres zu absoluten Werthbestimmungen dienen können. Im gegenwärtigen Falle ist durch die vorstehende Rechnung also eine obere Grenze des Ladungswerthes gegeben.

Für den Entladungsstrom berechnet sich ebenso zunächst während des ersten Intervalles (nach Gleichung (9) der ersten Arbeit):

$$c(Q_0 - Q_1) = \text{nahezu } cE \left(1 - e^{-\frac{15}{cR}}\right) = 0,000756 E.$$

Die anderen Intervalle können in derselben einfachen Weise, wie beim Ladungsstrom, berechnet werden und ergeben  $0,000548 E$ , so dass im ganzen:

$$0,00130 E \text{ resultirt.}$$

Im Mittel aus Ladungs- und Entladungsstrom hat man also für die Potentialdifferenz von 1 Volt höchstens

0,00119 Farads in der Flüssigkeitszelle condensirt. Da jede Platte mit 7,4 qcm im Spiele ist, so kommen folglich auf 2 Platten von je 1 qcm höchstens

0,000161 Farads.

Das vorige Beispiel ist das am wenigsten regelmässige aus allen schliesslich verwertheten Versuchen. Der Unterschied zwischen Ladungs- und Entladungsquantität beträgt fast 20 %, aber zu Gunsten des Entladungsstromes. Ich habe absichtlich diesen Versuch detaillirt angegeben, um damit deutlich die äusserste Grenze der zur Berechnung zugelassenen Versuche zu bezeichnen.

Es möge jetzt nur noch ein zweiter mehr regelmässiger Versuch genauer mitgetheilt werden. Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungsdaten desselben; die nicht mehr verzeichneten Capacitäten sind in ähnlicher Weise variabel; wie es stets gefunden wurde.

Tabelle II.

$E = 0,52$  Grove = 1 Volt.  $R = 19540$  Ohms.  $w = 570700$  Ohms. Grösse jeder der eintauchenden Platten 7,4 qcm, Distanz derselben 2 mm.  $\varphi_z = 8$ .

$t$ in Sec.	Ladungs- strom $\varphi - \varphi_z$	Ent- ladungs- strom $\varphi$	$t$ in Sec.	Ladungs- strom $\varphi - \varphi_z$	Ent- ladungs- strom $\varphi$
0	233,5	233,5	120	10,8	11,1
15	38,6	83,6	270	5,9	2,9
30	26,3	55,9	420	3,9	1,5
45	20,6	39,5	720	1,9	0,6
60	16,8	29,3	1020	0,9	0
75	14,7	21,9	1320	0,4	
90	13	17,1	1620	0	
105	11,8	13,5			

Daraus berechnet sich für den Ladungsstrom, wie in dem vorigen Beispiel, die condensirte Electricitätsmenge zu höchstens 0,00152 Farads und im Entladungsstrom zu höchstens 0,00155 Farads. Im Mittel kommt also auf



je 1 qcm beider Platten höchstens 0,000207 Farads bei der Potentialdifferenz von 1 Volt.

In dieser Art habe ich im ganzen 8 brauchbare Versuche erhalten, deren Verhältnisse und Resultate in der folgenden Tabelle niedergelegt sind.

Tabelle III.

Nr.	$E$ in Volt.	$R$ in Ohms.	$w$ in Ohms.	Platten- distanz in mm.	Grösse jed. Platte in qcm.	Mittel der condensirten Electricität in Farads für Ladungs- u. Entladungs- ströme.	Condensirte Electricität in Farads per 1 qcm Plattenfläche beiderseits.
1	1	8656	874000	40	7	0,00147	0,000210
2	1	8656	790000	2	6,8	0,00102	0,000150
3	1	8656	699000	2	6,8	0,00140	0,000206
4	1	8656	615000	100	6,8	0,00145	0,000213
5	1	8656	650000	2	7,4	0,00113	0,000153
6	1	8656	516000	2	7,4	0,00119	0,000161
7	1	19540	570000	2	7,4	0,00140	0,000189
8	1	19540	571000	2	7,4	0,00153	0,000207

Von diesen Versuchen sind der 2., 3. und 4. ähnlich regelmässig verlaufen, wie der bereits in Tabelle II behandelte 8. Die übrigen sind weniger regelmässig, aber immerhin regelmässiger, als der in Tabelle I behandelte 6., verlaufen.

Der Mittelwerth der letzten Columnne der vorstehenden Tabelle ist 0,000186 Farads und bedeutet also annäherungsweise (als obere Grenze) diejenige Electricitätsmenge, welche die Flüssigkeitszelle bis zur Potentialdifferenz von 1 Volt. ladet, wenn die Platten derselben je 1 qcm Fläche haben. Die Zahlen der Tabelle deuten bereits hinreichend an, dass es für den Werth dieser Ladung gleichgültig ist, welche Distanz die Platten voneinander haben, und durch welchen äusseren Widerstand  $R$  die Ladung vermittelt wird, wie sich das auch nicht anders erwarten liess. Das gleiche Resultat ist übrigens, und zwar für den Widerstand  $R$  innerhalb weiterer Grenzen (nur darf  $R$  nicht klein sein, weil sonst nach dem obigen die

hier angewandte Berechnungsart zu falschen Resultaten führt), noch bestimmter in manchen der nicht mitgetheilten Versuchsreihen hervorgetreten. Es kommen darunter nämlich Reihen vor, in denen sich offenbar gleich anfangs remanente Drehung ausbildete, so dass sie zur Berechnung nicht zu benutzen waren, die dann aber im weiteren Verlaufe zu ganz constanten Verhältnissen führten und mithin Punkte, wie die genannten, sehr wohl zu controliren gestatteten.

Um jetzt von dem für 1 Volt geltenden Ladungswerthe den für die Zersetzungspotentialdifferenz von 1,7 Volts gültigen abzuleiten, habe ich ein ähnliches Verfahren benutzt, wie es Hr. Varley zur Vergleichung der Durchschnittscapacitäten bei verschiedenen Potentialdifferenzen angewandt hat. Hrn. Varley's Messmethode muss zwar, wie ich schon in meiner ersten Arbeit andeutete, im allgemeinen für die absoluten Werthe der Capacitäten zu kleine Zahlen geben, für das relative Verhältniss der Capacitäten unter verschiedenen Potentialdifferenzen dürfte sie aber angenähert richtige Resultate liefern, wie dies auch Hr. W. Thomson in der Mittheilung der Varley'schen Versuche hervorhebt.<sup>1)</sup> Ich fand in dieser Weise für meine Versuche die Durchschnittscapacität bei 1,7 Volts in dem Verhältniss 1,25 grösser als bei 1 Volt. (Hr. Varley gibt eine etwas grössere Verhältnisszahl an). Danach würde die obige Zahl 0,000186 Farads noch mit  $1,7 \cdot 1,25$  zu multipliciren sein, um die Ladung bei der Zersetzungspotentialdifferenz zu erhalten. Das gibt:

0,000395 Farads.

Mit diesem Werthe ist nun vom Standpunkte der Hypothese der drehbaren electrolytischen Molecüle aus eine Bestimmung der Distanz dieser Molecüle in sehr directer Weise vorzunehmen. Die Electricitätsmenge von 0,000395 Farads ist gleich 0,00395 Weber'schen electromagnetischen Stromeinheiten und würde somit, falls sie

1) Phil. Transact. for 1871 CLXI. p. 134.

zur Wasserzersetzung verwerthet würde (was sie im vorliegenden Falle, getrieben durch eine zu kleine Kraft, nicht kann), nach Hrn. W. Weber, resp. nach Hrn. F. Kohlrausch<sup>1)</sup>

$$0,00942 \cdot 0,00395 = 0,0000372 \text{ mg Wasser}$$

zu zersetzen im Stande sein.

Diese Wassermenge muss nun nach meiner Hypothese offenbar, wenn eben die Zersetzungspotentialdifferenz erreicht ist, in unmittelbarer Nachbarschaft der Platinplatten durch die volle Ladungselectricität ganz gebunden sein. Darin besteht eben die condensatorische Eigenschaft der Flüssigkeitszelle. Hätte man es also mit völlig ebenen Platinplatten zu thun, so wäre durch die berechnete Wassermenge eine Molecülschicht an jeder Platte dargestellt. Völlig ebene Beschaffenheit der Platten ist indessen wohl nicht anzunehmen (platinirte Platten geben beiläufig bemerkt natürlich eine sehr viel grössere Ladung wegen vervielfachter Oberfläche) und darum ist die jetzt abzuleitende Zahl, die schon nach der oben durchgeführten Bestimmung zu gross ausfallen muss, auch aus diesem Grunde als obere Grenze anzusehen. Man hat folglich höchstens 0,0000372 mg Wasser auf eine Molecülschicht von 2.1 qcm Fläche gehend. Die Distanz je zweier Molecülschichten (oder auch die Distanz der Molecülmittelpunkte) ist also im flüssigen Wasser höchstens

$$0,186 \text{ Milliontel mm.} \quad \text{1} \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

Ich füge noch die für das richtige Verständniss des Vorstehenden vielleicht nicht überflüssige Bemerkung hinzu, dass nach Hrn. Varley's Rechnung die Trennungsschicht zwischen den Wassermoleculen und den Platten im Vergleich zu der jetzt gefundenen Ausdehnung einer Wassermolecülschicht klein ist.

Der auf diesem Wege gefundene obere Grenzwert für die Distanz der Wassermoleculé stimmt gut zu den auf anderen Wegen gefundenen Werthen derselben Grösse.

1) Pogg. Ann. CXLIX, p. 179.

Speciell für Wassermolecüle hat Hr. Lorenz<sup>1)</sup> von verwandten Gesichtspunkten aus, aber auf weniger unmittelbarem Wege, als obere Grenze der Distanz 0,1 Milliontel mm berechnet. Hr. W. Thomson<sup>2)</sup> leitet aus ganz anderen Gesichtspunkten als untere Grenze derselben Distanz den Werth 0,05 Milliontel mm ab. Diese untere und die vorhin gefundene obere Grenze unterscheiden sich also um weniger als das Vierfache voneinander und schliessen mithin den wahren Werth bereits sehr eng ein.

Auf der anderen Seite mag diese Uebereinstimmung als eine fernere Empfehlung der Hypothese von den drehbaren electrolytischen Molecülen angesehen werden, so dass diese Hypothese nunmehr vielleicht in den wichtigsten Stücken eine gewisse Wahrscheinlichkeit erlangt hat, wenngleich es selbstverständlicherweise noch mancher weiteren Untersuchung bedürfen wird, um alle sich daran knüpfenden Fragen zu beantworten.

Darmstadt, den 26. April 1878.

---

## II. *Ueber unipolare Electricitätsleitung; von* *F. Braun.*

(Aus den Ber. der Naturw. Ges. zu Marburg; vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

---

Bei Gelegenheit einer früheren Publication „Ueber Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz in metallisch leitenden Körpern“<sup>3)</sup> hatte ich eine weitere Mittheilung angezeigt, welche für einzelne Stücke eines der betreffenden Körper numerische Angaben als Belege zu den allgemeinen Resultaten geben sollte. Als einen passenden Körper habe

---

1) Pogg. Ann. CXL. p. 644.

2) Nature 1870.

3) Wied. Ann. I. p. 95.

ich Psilomelan gewählt. Derselbe ist eine Verbindung von einer Basis (Manganoxydul nebst Baryt oder Kali) mit Mangansuperoxyd und Wasser. Aus demselben liess ich Platten schleifen von etwa 8 mm Dicke und  $35 \times 20$  qmm Fläche.

1. *Contacte.* Kleine aus Metall gearbeitete Klemmen, welche die Form von Tischerschraubzwingen besaßen, wurden an die Platte festgeschraubt. Von dem Bügel dieser Schraubzwingen war der Psilomelan isolirt durch zwischengelegtes Papier. So berührte nur die Spitze der Schraube das Mineral; an dieser Stelle trat der Strom in den Körper ein resp. aus. Die Spitze der Schraube, da, wo sie das Mineral berührte, war gebildet durch einen kleinen Stift aus Platin von etwa 3 mm Länge und 2 mm Dicke; das untere Ende dieses Platinstiftes war halbkugelig gestaltet. Platin ist weicher als Psilomelan (Härte 5,5 bis 6); daher scheuerte sich beim Anziehen der Schraube etwas Platin ab; es entstand so auf dem Mineral ein aus Platin gebildeter Flecken, welcher unter dem Mikroskop gemessen werden konnte und einen angenäherten Schluss auf die Grösse der Contactfläche gestattete. Das abgeschauerte Platin haftete so fest auf dem Psilomelan, dass es durch Reiben mit Papier oder glattem Stahl nicht entfernt werden konnte; es liess sich nur gleichzeitig mit den nächstgelegenen Psilomelantheilchen durch Abschleifen wegbringen. Man muss danach wohl annehmen, dass es durch Molecularkräfte haftete, d. h. dass die Bedingungen erfüllt sind, welche man bis jetzt als die einzigen für sicheren (metallischen) Contact ansehen kann. Die Grösse des Platinfleckens fand sich etwa zu  $\frac{1}{3}$  qmm.

2. Der Druck der umgebenden Luft ist ohne nachweisbaren Einfluss auf die Erscheinungen. Die durchgängige Analogie, welche sich im Verhalten der in Rede stehenden Körper zu dem Verhalten der Gase gegen den electrischen Strom zeigt, macht es nöthig, den Gedanken, dass die Erscheinungen durch Luftschichten auf der Oberfläche der Körper bedingt seien, möglichst weit experimentell zu verfolgen. Aus diesem Grunde wurde

auch noch (ausser den anderen schon früher veröffentlichten Versuchen) die Psilomelanplatte, welche mit den im §. 1 beschriebenen Contacten versehen war, im luftverdünnten Raume einer Quecksilberluftpumpe untersucht. Die Platte wurde nach einander untersucht 1) in Luft von gewöhnlichem Druck; 2) dann die Luft ausgepumpt bis das Manometer keine Druckveränderung mehr anzeigte; 3) dann der Raum noch 5 mal, später noch 20 mal evacuirt, bis das Quecksilber anschlug wie in einem gut ausgekochten Barometer; 4) endlich nachdem die Platte  $2\frac{1}{2}$  Tage unter diesem Drucke gestanden hätte, wieder untersucht und dann fortwährend Messungen gemacht, während man Luft langsam einströmen liess. Die Messungen bezogen sich auf das Verhalten gegen den constanten Strom, gegen den Inductionsstrom, und endlich gegen beide zugleich. Es muss dabei bemerkt werden, dass die Bussole in allen Versuchen einen Siemens'schen Glockenmagneten enthielt, welcher fast aperiodisch schwang, so dass dadurch die Messungen sehr rasch aufeinander folgen konnten. Es zeigten sich stets bis auf die möglichen Fehler quantitativ genau dieselben Erscheinungen.

3. Um auch einen objectiven Beweis dafür geben zu können, dass die Ursache des mit der Stromstärke variablen Widerstandes nicht in electrolytischen Vorgängen liege, habe ich den Strom von 8 Grove'schen Elementen 9 Stunden lang durch einen Kreis fliessen lassen, welcher gebildet war 1) aus einer Kupferkiesplatte, an welche sehr kleine Silberelectroden angepresst waren, 2) aus einer Psilomelanplatte mit breiten Goldcontacten, 3) aus einem Voltameter aus Kupfervitriollösung mit Kupferelectroden bestehend. Nach Beendigung des Versuches hatte der Strom 1,404 gr metallisches Kupfer im Voltameter abgeschieden; die Silberelectroden des Kupferkieses dagegen zeigten keine Spur einer Bildung von Schwefelsilber. Kupferkies und Psilomelan zeigten zwar beide eine geringe Gewichtsverminderung (ersterer von 0,0025, letzterer von 0,0010 gr),

welche aber proportional dem Volumen der beiden Stücke war und daher wahrscheinlich von der Verschiedenheit der Temperatur und des (damals gerade sehr schwankenden) Barometerstandes herrührten, welche zur Zeit der Wägungen herrschten. Leider wurden dieselben nicht mitbeobachtet und behalte ich deshalb eine definitive Entscheidung einer neuen Versuchsreihe vor. — Beim Anlegen von zwei gleich warmen Electroden aus verschiedenen Metallen an die Minerale wurde niemals die Entstehung eines Stromes beobachtet, was gleichfalls gegen die Annahme einer electrolytischen Leitung spricht. Feste, electrolytisch leitende Körper, wie Schwefelsilber, geben, wie Hittorf nachgewiesen hat, unter solchen Umständen einen Strom.

4. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromintensität wurde meist mittelst der Methode des Differentialgalvanometers untersucht.

Waren an eine Platte mehrere Contactschrauben (fünf) angesetzt, so zeigte sich für kleine Intensitäten, dass weit aus der grösste Theil des ganzen Widerstandes von der Contactstelle herrührt; zwischen mehreren Contactstellen, welche gleichzeitig der Strom nebeneinander durchfließt, verzweigt er sich nach dem umgekehrten Verhältniss der Widerstände.

Graphische Darstellungen des Widerstandes als Function der Stromstärke zeigen, dass derselbe mit abnehmender und zunehmender Stromstärke einem constanten Werthe zustrebt, zwischen beiden sich aber sehr rasch ändert. Die Gränzen, bei welcher er für kleine Stromstärken constant ist, habe ich für Psilomelan nicht mit Sicherheit erreichen können, wegen der dann zu geringen Empfindlichkeit des Multipliers; die zweite Periode, in welcher der Widerstand wieder constant ist, war wegen der bei grossen Stromstärken raschen zeitlichen Widerstandsabnahme nicht dem Experimente zugänglich. Um einige Zahlen zu geben, so änderte sich der Widerstand bei Erhöhung der electromotorischen Kraft von 0,053 auf 1,00 Grove von 43 S.-E. auf 37,28 für beide Stromrichtungen; von 160 auf 138,7 in

der einen Richtung, auf 142,14 in der anderen Richtung; von 38,7 auf resp. 33,54 und 33,43; von 192 auf resp. 138,28 und 137; von 95 resp. 96 auf 76,65 resp. 78,73; von 310 auf 261 resp. 264,3; von 29,6 auf 25,36 resp. 25,23.

Ob auch innerhalb des Psilomelans selber an Stellen, wo der Querschnitt sehr klein wird oder sich für zwei entgegengesetzte Richtungen verschieden rasch (trichterförmig) verengt, die anomalen Erscheinungen auftreten, ähnlich wie in Geissler'schen Röhren mit sogenannten Trichterventilen, habe ich nicht entscheiden können, da es den Schleifereien nicht gelungen ist, aus dem spröden Material Stücke herzustellen, wie ich dieselben für diesen Zweck nöthig hatte. Ich habe nur constatiren können, dass auch dann, wenn auf eine mit breiten Electroden versehenen Psilomelanplatte eine andere, gleichfalls mit breiten Electroden versehene Stange von Psilomelan, welche unten in eine feine Spitze ausgeschliffen war, aufgesetzt wurde, noch eine sehr ausgesprochene Abhängigkeit von Richtung (Intensitäten z. B. wie 43:49) und Intensität vorhanden war. Der positive Strom trat leichter aus der Psilomelanspitze in die Platte aus als ein. Es blieb dieselbe Stromrichtung begünstigt, als die Psilomelanplatte, auf welcher die Psilomelanspitze aufstand, durch eine frisch geputzte Kupfer- oder Zinkplatte ersetzt wurde. Ebenso wenig wie ich danach einen Einfluss der electromotorischen Stellung des Metalles der Electroden erkennen konnte, liess sich ein Einfluss der specifischen Leitungsfähigkeit derselben nachweisen.

5. Wird der Strom eines kleinen Inductionsapparates durch Psilomelan geleitet, so geht, wie es allgemein für diese Stoffe zu sein scheint, der Oeffnungsstrom leichter hindurch als der Schliessungsstrom. Ich schaltete in den primären Kreis eines kleinen Inductionsapparates, welcher den Unterbrecher abgab, noch eine Spirale, welche mit einer secundären Spirale von 18 S.-E. Widerstand umgeben war; in die primäre Spirale wurde noch ein Bündel dünner Eisendrähte gelegt.



Der Oeffnungsstrom selber durchfliesst wieder den Körper je nach seiner Richtung mit verschiedener Leichtigkeit. In den von mir untersuchten Fällen zeigte sich nun Folgendes:

Wenn der Oeffnungsstrom des Inductionsapparates in einer bestimmten Richtung leichter das Mineral durchfliesst, so durchfliesst umgekehrt der constante Strom dasselbe leichter in der entgegengesetzten Richtung.

Wenn dieser Satz sich allgemein bestätigte, so würde er uns eine höchst bemerkenswerthe Analogie zu anderen Erscheinungen geben. Wir wissen, dass in Gasen der Widerstand für die Entladung des constanten Stromes als Lichtbogen grösser ist am positiven Pol als am negativen; das Umgekehrte findet für den Oeffnungsstrom des Inductoriums statt. Ein vollkommener Parallelismus mit dieser Erfahrung wäre dann in dem obigen Satze an ganz anderen Körpern gefunden, und wir würden schliessen dürfen, dass dies Verhalten ein allgemeines wäre, welches den Molecülen der betreffenden Körper selbst zukäme. Zur weiteren Erklärung des Verhaltens der Gase gegen die electricen Entladungen müssten die speciellen Bedingungen, welche in der Beweglichkeit der Molecüle liegen, hinzugezogen werden. Es ist danach vielleicht nicht ohne Interesse zu bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln eine Abhängigkeit der Stromvertheilung in Psilomelan von magnetischen Kräften nachzuweisen.

6. Von wesentlichem Interesse erscheint danach noch die folgende Frage: Wenn electriche Entladungen, welche mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, mit verschiedener Leichtigkeit durch die betreffenden Körper hindurchgelassen werden, ist dies eine Eigenschaft der betreffenden Entladungsart selbst, welche nur auf sie selbst beschränkt ist, oder ist es eine Art molecularer, wenn auch sehr rasch verschwindender Aenderung, welche sich dann auch für andere, aber gleichzeitig eintretende Entladungsarten

wiederfindet? Mit anderen Worten: Wenn ein discontinuirlich verlaufender Inductionsstrom die Körper durchfließt, ändert sich damit auch gleichzeitig der Widerstand, welchen der Körper dem Durchgange des constanten Stromes darbietet oder ist für den letzteren, mit der ihm eigenthümlichen stetigen Entladungsart der Widerstand derselbe, wie wenn die andere Entladungsart nicht vorhanden wäre? Ist die durch das Verhalten gegen den Inductionsstrom angezeigte Aenderung beschränkt auf diese specielle Art der electricischen Entladung oder besteht dieselbe, einmal eingeleitet, auch für andere electricische Entladungen? Diese Frage habe ich schon früher, ohne auf die principielle Bedeutung derselben hinzuweisen, experimentell beantwortet: An der Aenderung im Widerstande, welche die discontinuirliche Entladung hervorbringt, participirt auch die Entladungsart des continuirlichen Stromes. Durchfließt also gleichzeitig mit dem Inductionsstrom ein constanter Strom den Körper, so ist nicht nur für den ersteren, sondern auch gleichzeitig für den letzteren der Widerstand verringert.

Ich erwähne hier nur, um eine Andeutung der Zahlenverhältnisse zu geben, dass bei Psilomelan der Widerstand für den constanten Strom um volle 30% und darüber sank, wenn gleichzeitig ein Inductionsstrom den Körper durchfloss.

Bemerkenswerth ist hier auch, dass die Aenderung des Widerstandes für den constanten Strom nicht proportional war mit der Aenderung des Widerstandes für den Oeffnungsstrom (im Verhältniss zu der Widerstandsänderung für den Schliessungsstrom). —

Diese letzteren Punkte scheinen mir von Bedeutung zu sein für unsere Anschauungen über das Verhalten derjenigen Körper gegen electricische Ausgleichungen, welche nicht einfach entweder in den Kategorien der einfachen metallisch leitenden oder der unter Zersetzung leitenden binären Verbindungen untergebracht werden können. Fragen aber, welche ich bis jetzt zu beantworten noch nicht in der

Lage war, würden insbesondere die sein nach der Abhängigkeit der Ventilwirkung von der Geschwindigkeit der Unterbrechungen, ferner nach dem Einflusse, welchen die electromotorische Kraft eines constanten Stromes auf die Widerstandsänderung für denselben hat, wenn gleichzeitig ein alternirender Strom den Körper durchsetzt, endlich ob die Intensität beim Schliessen eines Stromkreises, welcher einen der Körper enthält, ebenso ansteigt wie wenn ein äquivalenter metallischer Widerstand an seiner Stelle sich befände. —

7. Je mehr ich bis jetzt die Erscheinungen verfolgt habe, desto vollkommener hat sich auf Schritt und Tritt die Analogie zu dem Verhalten der Gase gezeigt, nur dass hier im allgemeinen der Widerstand abnimmt, während er bei Gasen zunimmt mit der Intensität. Während wir sonst Untersuchungen über noch nicht genügend bekannte Eigenschaften der Materie gern bei den Gasen anfangen, als bei Körpern, über deren Constitution wir die bestimmtesten Vorstellungen haben, so scheint hier der umgekehrte Weg eher zum Ziele zu führen; denn vor Gasen von gewöhnlicher Temperatur haben die Körper wie Psilomelan den Vorzug, dass sie continuirlich leiten schon von den schwächsten electromotorischen Kräften an, vor Gasen von höherer Temperatur den Vortheil, dass die Ausgleichungen der Electricität von Molecül zu Molecül vor sich gehen müssen, während dieselben ihren Ort nicht verändern. Indem wir diese Körper vorher in die Untersuchung einschieben, wird gewissermaassen der Behandlung des allgemeineren Falles (in welchem die Molecüle translatorischer Bewegung fähig sind) die eines speciellen vorausgeschickt, von welchem sich vermuthlich leichter zum letzteren übergehen lässt.

8. Noch einige gelegentliche Bemerkungen möchte ich mir erlauben. Die eine betrifft die Beobachtungen Schuster's über unilaterale Leitung (Phil. Mag. (4) CLVIII). Schuster fand in einem Kreise, welcher durch einen Multiplicatorrahmen, in dem ein Magnet rotirte, und einen Multiplicator gebildet war, eine Ablenkung. Dies erklärt sich vermuth-

lich aus dünnen Schichten Kupferoxyd oder Kupferoxydul, welche den Draht da bedeckten, wo er eingeklemmt war; ich habe schon bei früherer Gelegenheit erwähnt, dass stark oxydirte Metalle die von mir bei Mangansuperoxyd etc. beschriebenen Erscheinungen zeigen können. Die Auffassung, welche Christiani von der unilateralen Leitung hat (Ueber irreciproke Leitung electricischer Ströme. Berlin, Friedländer. 1876; pag. 92, 93) dürfte wohl kaum von Schuster getheilt werden. Christiani glaubt die Erscheinung mit Sicherheit nach Belieben hervorrufen zu können, was Schuster nicht gelang. Zu dem Ende klemmt er zwei überspennene oder einen überspennenen und einen nackten Draht überzwerch in eine Fricke'sche Arterienpincette oder klemmt „ein überspennenes Drahtende, jedoch nur sehr leicht und oberflächlich, so dass die Metallflächen nicht in Berührung gelangen, in eine Schraube der Leitung ein“. Christiani schaltet also eine Funkenstrecke in den Kreis; er bedarf auch starker Schläge und warnt vor dem Experiment, weil Durchbrechungen innerhalb der secundären Rolle zu befürchten sind. Bei Schuster dagegen war die inducirte electromotorische Kraft jedenfalls ungleich geringer.

Der zweite Punkt betrifft die schon früher von mir gelegentlich erwähnten freiwilligen Aenderungen der Erscheinungen. Es scheint danach, als ob in den Oberflächenschichten der Körper moleculare Veränderungen vor sich gingen, wie dieselben auch schon früher, z. B. von Seebeck, an festen Körpern und neuerdings auch an schwach gekrümmten Stellen der Oberfläche von Flüssigkeiten durch Quincke nachgewiesen worden sind.

Endlich darf ich vielleicht darauf hinweisen, dass die ungemein starke Aenderung des Uebergangswiderstandes mit der Grösse der Contactfläche, welche die Körper (z. B. Bleiglanz, Schwefelkies, Psilomelan) zeigen, dieselben für die Zwecke des Mikrophons voraussichtlich sehr geeignet macht. Den Versuch auszuführen hatte ich bis jetzt keine Gelegenheit.

---

### III. *Ueber Telephonie; von W. Siemens.*

(Aus den Monatsber. d. Berl. Acad. v. 21. Jan. 1878, vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Die Möglichkeit, nicht nur Töne, sondern auch Klänge und Sprachlaute in grösseren Entfernungen mechanisch zu reproduciren, ist theoretisch durch Helmholtz' bahnbrechende Untersuchungen, welche das Wesen der Tonfarbe und Sprachgeräusche klar legten, gegeben.

Sind, wie er nachgewiesen hat, die Klänge und Laute nur dadurch von den reinen Tönen verschieden, dass letztere aus einfachen, erstere aus mehrfach übereinander gelagerten Wellenzügen des den Schall vermittelnden Mediums bestehen, und sind die Sprachgeräusche als unregelmässige Schwingungen, mit denen die Vocallaute beginnen oder enden, aufzufassen, so ist auch die Möglichkeit gegeben, auf mechanischem Wege eine gewisse Folge solcher Schwingungen an entfernten Orten wieder hervorzubringen. Das praktische Leben ist hierin sogar, wie häufig der Fall, der Wissenschaft vorangeeilt. Der bisher nicht genug beachtete, sogenannte „Sprechtelegraph“, bestehend aus zwei Membranen, die durch einen starken und dabei möglichst leichten Faden oder feinen Draht, der an ihrer Mitte befestigt ist, gespannt werden, bewirkt eine vollkommen deutliche Uebertragung der Sprache auf viele hundert Meter Entfernung. Der Faden kann dabei an beliebig vielen Punkten durch elastische Fäden von einigen Zoll Länge getragen, kann auch, bei ähnlicher elastischer Befestigung an den Ecken, beliebige Winkel bilden, ohne dass der Apparat die Fähigkeit verliert, selbst die völlig tonlose Flüstersprache mit vollständiger Deutlichkeit und Treue zu übertragen, eine Leistung, welche bisher kein electrisches Telephon auszuführen vermag. Wenn auch dieser „Sprechtelegraph“, oder richtiger dies „Fadentelephon“, keinen praktischen Werth hat, da seine Wirkung auf kurze Entfernungen beschränkt bleibt und

durch Wind und Regen unterbrochen wird, so ist er doch deswegen höchst bemerkenswerth, weil er den Nachweis führt, dass gespannte Membranen befähigt sind, alle Luftschwingungen, von denen sie getroffen werden, in nahe vollkommener Weise aufzunehmen und alle Sprachlaute und Geräusche andererseits wieder hervorzubringen, wenn sie auf mechanischem Wege in ähnliche Schwingungen versetzt werden.

Reis versuchte bekanntlich zuerst, die Uebertragung von Tönen, anstatt durch einen gespannten Faden, durch electriche Ströme zu bewirken. Er benutzte die Schwingungen einer den Schallwellen ausgesetzten Membran zur Hervorbringung von Schliessungscontacten einer galvanischen Kette. Die hierdurch erzeugten Stromwellen durchliefen am andern Ende der Leitung die Windungen eines Electromagnetstabes, der, mit passenden Resonanzvorrichtungen versehen, dieselben Töne annähernd wieder hervorbrachte, von welchen die von den Schallwellen getroffene Membran in Schwingungen gesetzt wurde. Es konnte dies nur in sehr unvollkommener Weise geschehen, da die Contactvorrichtungen nur bei den grösseren Schwingungen der Membran wirksam werden und auch diese nur unvollständig wieder geben konnten.

Bell scheint zuerst den glücklichen Gedanken gehabt zu haben, durch die schwingende Membran selbst die zur Uebertragung ihrer Schwingungen dienenden Ströme hervorbringen zu lassen, indem er dieselbe aus weichem Eisen herstellte und ihre Mitte dem mit isolirtem Draht umwundenen Ende eines Stahlmagnetes sehr nahe gegenüber stellte. Durch die Schwingungen der Membran wurde nun die Anziehung zwischen Platte und Magnet und damit das magnetische Potential des umwundenen Endes des Magnetstabes abwechselnd vergrößert und verringert; es entstehen hierdurch im Umwindungsdrahte und der Leitung Ströme, welche bei der Kleinheit der Schwingungen der Platte den Schwingungen der Luftmasse entsprechende electriche Sinusschwingungen erzeugen, die also im Stande

sind, in einem, am andern Ende der Leitung eingeschalteten, ähnlichen Apparate wiederum Membran- und Luftschwingungen hervorzurufen. Es bleibt hierbei ohne Einfluss, dass, wie du Bois-Reymond<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, in der empfangenden Membran die Phasen und Amplitudenverhältnisse der Partialtöne andere sind, als in der gebenden Membran.

Ein wesentlich verschiedener Weg ist, wie es scheint, gleichzeitig mit Bell, von Edison betreten. Derselbe benutzt eine galvanische Kette, welche einen dauernden Strom durch die Leitung sendet.

In den Leitungskreis ist am gebenden Ende eine Schicht gepulverten Graphits eingeschaltet, welche sich zwischen zwei voneinander isolirten Metallplatten in gelinder Pressung befindet. Die obere Platte ist an der schwingenden Membran befestigt und drückt das Graphitpulver, den Luftschwingungen entsprechend, mehr oder weniger zusammen. Dadurch wird der Leitungswiderstand des Graphitpulvers entsprechend verändert, und hierdurch werden wiederum sinusoïde, den Luftschwingungen äquivalente Aenderungen der Stärke des die Leitung durchlaufenden Stromes hervorgerufen. Als Empfangsapparat benutzt Edison keine Membran, sondern eine andere, ganz eigenthümliche Vorrichtung. Sie beruht auf der Erfahrung, dass die Reibung, welche zwischen einem Metallstück und einem mit einer leitenden Flüssigkeit getränkten, gegen das Metallstück gedrückten Papierbände besteht, vermindert wird, wenn ein Strom durch das Papier zu diesem Metallstücke geht. Ich habe diese merkwürdige Erscheinung für den Fall bestätigt gefunden, dass der Strom so gerichtet ist, dass sich Wasserstoff an der Metallplatte ablagert, oder wenn das Metallstück aus einem nicht oxydirbaren Metalle besteht. Die Verminderung des Reibungscoëfficienten durch den Strom rührt daher offenbar von electrolytisch erzeugten Gasen her, welche sich auf

---

1) Archiv für Physiologie, 1877. p. 573 und 582. Beibl. II. p. 50.

der Metallplatte ablagern. Auffallend bleibt dabei aber die fast momentan zu nennende Schnelligkeit, mit welcher die Wirkung auch bei sehr schwachen Strömen eintritt.

Edison befestigt nun die gegen das feuchte Papier gedrückte Metallplatte an einem Schallbrete und zieht das über eine Walze geführte feuchte Papier durch continuirliche Drehung dieser Walze unter dem Metallstücke durch. Wenn nun das Metallstück und die metallene Walze in den Leitungskreis eingeschaltet sind, so bewirken die Stromänderungen, welche durch das stärker oder schwächer gepresste Graphitpulver hervorgerufen werden, äquivalente Veränderungen des Reibungscoëfficienten zwischen dem am Schallbrete befestigten Metallstücke und dem Papiere, wodurch jenes in entsprechende Schwingungen versetzt wird, die sich dem Schallbrete und durch dieses der Luft mittheilen.

Das Edison'sche Telephon ist sehr bemerkenswerth durch die Neuheit der Hülfsmittel, welche bei demselben zur Verwendung kommen, ist aber offenbar noch nicht zur praktischen Brauchbarkeit durchgearbeitet. Das Bell'sche Telephon dagegen hat in seiner merkwürdig einfachen Form in kurzer Zeit, namentlich in Deutschland, eine grosse Verbreitung gefunden, und es liegt bereits ein grosses Erfahrungsmaterial zur Beurtheilung seiner Brauchbarkeit vor. Seine Mängel bestehen namentlich in der grossen Schwäche der reproducirten Sprachlaute, die für ein deutliches Verständniss ein Andrücken der Schallöffnung ans Ohr und andererseits ein unmittelbares Hineinsprechen in dasselbe erforderlich machen. Dabei ist eine stille Umgebung nothwendig, damit das Ohr nicht durch fremde Geräusche abgestumpft und gestört wird. Ein noch schwerer wiegendes Hinderniss seiner praktischen Verwendung besteht aber darin, dass es auch vollständiger electricischer Ruhe bedarf. Da es ausserordentlich schwache Ströme sind, welche durch die schwingende Eisenmembran erzeugt werden und die andererseits die Eisenmembran des anderen Instrumentes in ähnliche Schwingungen versetzen,



so genügen auch sehr schwache fremde Ströme, um die letzteren zu stören und verwirrende Geräusche anderen Ursprungs dem Ohre zuzuführen.

Um mir Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Stärke der Ströme zu verschaffen, welche im Telephon thätig sind, stellte ich ein Bell'sches Telephon, dessen Magnetpol mit 800 Windungen 0,10 mm dicken Kupferdrathes von 110 Q. E. Widerstand umwunden war, in einen Leitungskreis ein, der ein Daniell'sches Element mit einem Commutator enthielt, durch den die Stromrichtung etwa 200mal in der Secunde umgekehrt wurde.

Ohne eingeschalteten Widerstand erzeugten die Stromwellen im Telephon ein weithin hörbares, höchst unharmonisches und dicht am Ohre kaum zu ertragendes Geräusch. Durch Einschaltung von Widerstand verminderte sich dieses Geräusch, war aber bei Einschaltung von 200000 Einheiten noch sehr laut vernehmbar. Selbst einfache Schliessungen und Oeffnungen der Kette waren durch diesen Widerstand noch deutlich als kurzer Schall vernehmbar. Wurden 6 Daniells eingeschaltet, so konnte man das Geräusch durch 10 Millionen Einheiten noch deutlich vernehmen. Schaltete man 12 Daniells und 20 Millionen Einheiten Widerstand ein, so war das Geräusch entschieden deutlicher als im vorhergehenden Falle. In gleicher Weise fand ein Zunehmen seiner Stärke statt, als man 30 und 50 Millionen Einheiten mit 18 und resp. 30 Daniells einschaltete. Es ist dies eine Bestätigung der Beobachtung von Beetz, dass der Electromagnetismus bei gleicher Stromstärke schneller in Leitungskreisen von grossem Widerstande mit entsprechend grösseren electromotorischen Kräften hervorgerufen wird, als in Leitungskreisen mit geringem Widerstande und verhältnissmässig geringeren electromotorischen Kräften, da die in den Windungen des Electromagneten auftretenden Gegenströme im letzteren Falle mehr zur Geltung kommen, als im ersteren.

Schaltete man in den Leitungskreis des Commutators die primäre Spirale eines kleinen Voltainductors, wie

solche von Aerzten gewöhnlich verwendet werden, während Telephon und Widerstandsscala sich in dem Kreise des secundären Drahtes befanden, so erhielt man mit einem Daniell noch ein laut schallendes Geräusch bei Einschaltung von 50 Millionen Q. E., was selbst dann noch deutlich hörbar war, als man die secundäre Spirale ganz bis zum Ende der primären zurückschob.

Diese grosse Empfindlichkeit des Bell'schen Telephons für schwache Ströme macht es sehr brauchbar als Galvanoskop, namentlich zum Nachweis schwacher, schnell sich verändernder Ströme, für welche es bisher kaum ein anderes Prüfungsmittel gab, als die Zuckungen des Froschschenkels. Auch bei Widerstandsmessungen mittelst der Brückenmethode wird das Telephon oft mit Vortheil anstatt des Galvanometers im Zweigdrahte der Brücke verwendet werden können. Es ist hierbei aber nöthig, nur gerade, in grösserer Entfernung voneinander ausgestreckte Drähte als Widerstände zu verwenden, da andernfalls Störungen durch Induction entstehen würden.

Es erklärt sich hierdurch vollständig die grosse Empfindlichkeit des Telephons gegen electriche Störungen in den Leitungen, die seine Anwendung auf oberirdischen Leitungen sogar fast gänzlich ausschliesst, wenn an denselben Stangen sich Leitungen befinden, welche zu telegraphischer Correspondenz benutzt werden. Selbst wenn man zwei benachbarte, an denselben Stangen befindliche Leitungen zur Bildung des Leitungskreises verwendet, wobei die von den entfernteren, übrigen Drähten ausgehende electrodynamische wie electrostatische Induction sich zum grössten Theile compensirt, hört man im Telephon doch jeden Strom, der durch einen dieser Drähte geht, als laut klatschendes Geräusch, welches die Telephonsprache ganz unverständlich macht, wenn es sich häufig wiederholt.

Noch weit schlimmer sind diese Störungen, wenn man die Erde zur Schliessung des Leitungskreises benutzt. Selbst wenn man für den Telephondraht besondere Erdplatten nimmt oder eine Gas- oder Wasserleitung als

solche benutzt, hört man deutlich jeden Strom, der durch benachbarte Erdplatten der Erde zugeführt wird. Da das electrische Potential bei der Verbreitung eines Stromes im Erdboden mit den Kuben der Entfernung vom Zuleitungspunkte abnimmt, so beweist auch dies die ungemeine Empfindlichkeit des Telephons für schwache Ströme.

Bei oberirdischer Drahtführung sind Telephone aus diesen Gründen nur zu verwenden, wenn besondere Gestänge für die Telephonleitungen verwendet werden. Ferner ist die Erdleitung nur an Orten zu benutzen, die keine Telegraphenstationen haben, oder wo die zum Telegraphen benutzten Erdplatten weit entfernt von denjenigen sind, welche für die Telephonleitungen benutzt werden.

Trotz dieser grossen Empfindlichkeit des Bell'schen Telephons überträgt es doch die Schallwellen, von denen seine Membran getroffen wird, nur sehr unvollständig auf die correspondirende Membran und das derselben genäherte Ohr. Als der Schallöffnung eines nach Bell's Angaben construirten, sehr empfindlichen Telephons eine laut tickende Taschenuhr genähert wurde, konnte man das laute Ticken derselben im andern Telephon nicht hören, selbst dann nicht, als die Uhr das Gehäuse des Telephons unmittelbar berührte. Das oben erwähnte Fadentelephon übertrug das Ticken dagegen durch einen ca. 20 m langen Faden noch sehr deutlich. Dasselbe war noch vernehmbar, wenn die Uhr 8 cm von der Mündung des cylindrischen Hörrohrs entfernt war. Direct war das Ticken mit ungefähr gleicher Deutlichkeit noch auf 130 cm Entfernung hörbar, das Fadentelephon übertrug mithin etwa  $\frac{1}{260}$  der Schallstärke. Da das electrische Telephon die leiseste Sprache noch verständlich übertrug, so muss es das tonlose, tickende, wenn auch lautere Geräusch der schnellen und unregelmässigen Schwingungen wegen, die es bilden, nicht mehr übermitteln können.

Aus gleicher Ursache ist auch die eigentliche, ganz tonlose Flüsterstimme durch das electrische Telephon nicht mehr vernehmbar, während sie durch das Fadentelephon

auf 20 m Entfernung noch deutlich vernehmbar ist. Ebenso übertragen electriche Telephone, welche die leiseste Sprache noch deutlich wiedergeben, den lauten, aber tonlosen Schlag zweier Eisen- oder Glasstücke gar nicht oder doch kaum merkbar.

Auffallend ist es, dass das electriche Telephon trotz dieser geringen Fähigkeit, die aus sehr schnellen und unregelmässigen Schwingungen bestehenden Geräusche zu übertragen, doch die Klangfarbe der Töne und Sprachlaute so treu wiedergibt, dass man die Stimmen des Sprechenden fast ebenso gut durch das Telephon, wie direct erkennen kann. Doch klingt die Stimme etwas klangreicher, was dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die Töne besser und kräftiger reproducirt werden, als die Sprachgeräusche. Auch der Gesang klingt durch das Telephon in der Regel weicher und tonreicher als direct.

Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, welchen Bruchtheil der Schallstärke, welche die Membran des einen Telephons trifft, von der des andern wiedergegeben wird, stellte ich einige Versuche mit Spieldosen an. Die kleinere, welche kurze scharfe Töne gab, war im Freien auf offener Fläche von guten Ohren noch in 125 m Entfernung hörbar, während man durch das Telephon nur noch einzelne Töne hörte, wenn das Telephon mehr als 0.2 m von der Spieldose entfernt wurde. Es wurde hier also nur ca.  $\frac{1}{390000}$  des Schalles wirklich übertragen. Ein etwas grösseres Spielwerk, welches weniger hoch gestimmt war und länger andauernde Ströme gab, war im Freien nicht viel weiter zu hören als die kleine Spieldose, aber das Telephon liess die gespielte Melodie noch in 1.2 m Entfernung erkennen. Es ergibt dies eine Uebertragung von ca.  $\frac{1}{10000}$  der vom Telephon aufgenommenen Schallstärke. Wenn nun auch die Sprachlaute, sowie tiefere und mehr getragene Töne, wahrscheinlich besser übertragen werden als die Melodie der Spieldosen, so ist doch nicht anzunehmen, dass ein Bell'sches Telephon im Durch-

schnitt mehr wie  $\frac{1}{10000}$  der Schallmasse, von der es getroffen wird, auf das andere Telephon überträgt.

Es folgt aus dem obigen, dass das Bell'sche Telephon trotz seiner überraschenden Leistungen doch nur in sehr unvollkommener Weise die Schallübertragung bewirkt.

Dass wir die Sprache des, durch so ungemein schwache Ströme erregten Telephons verstehen, verdanken wir nur der ausserordentlichen Empfindlichkeit und dem grossen Umfange unseres Hörorgans, welche dasselbe befähigten, den Schall des Kanonenschusses, den es noch in 5 m Entfernung erträgt, in einer Entfernung von 50 km noch zu hören, also Luftschwingungen noch innerhalb der 100 millionenfachen Stärke als Schall zu empfinden.

Das Telephon ist hiernach der Verbesserung noch in hohem Grade fähig und bedürftig. Wenn es auch nicht möglich ist, den Schallverlust ganz zu beseitigen, was annähernd der Fall sein würde, wenn zu bewirken wäre, dass die Schwingungen der zweiten Membran dieselbe Amplitude wie die der ersten erhielten, da bei den wiederholten Umformungen von Bewegungen und Kräften immer ein Verlust an lebendiger Kraft durch Umwandlung in Wärme stattfinden muss, so ist das vorhandene Missverhältniss doch viel zu gross. Mit der Verminderung dieses Verlustes und der dadurch erzielten Verstärkung des ankommenden Schalles würde aber erreicht werden, dass das Gehör weniger angestrengt zu werden brauchte und in grösserem Abstände vom Instrumente die übermittelten Laute noch deutlich vernehmen und unterscheiden könnte. Es würden denn auch die durch fremde, schwache elektrische Ströme hervorgerufenen Störungen weniger störend empfunden werden, da sie von den ankommenden stärkeren Sprachlauten überdeckt würden.

Es ist hierdurch auch die Richtung angegeben, welche zur Verbesserung des Bell'schen Telephons einzuschlagen ist.

Um stärkere Ströme hervorzubringen, muss die zur Aufnahme der Schallwellen bestimmte Membran hinlänglich

gross und so beschaffen sein, dass die ihre Fläche treffenden Schallwellen einen möglichst grossen Theil ihrer lebendigen Kraft auf sie übertragen können. Die Membran muss dabei hinlänglich beweglich sein, damit ihre Schwingungen nicht zu klein ausfallen, und die zur Hervorbringung der electricischen Ströme aufgewandte Arbeit muss so gross sein, dass die in der Membranschwingung angesammelte lebendige Kraft durch dieselbe consumirt wird, oder mit anderen Worten so gross, dass sie die Membranschwingungen aperiodisch macht. Eine Vergrösserung des Bell'schen Eisenblechs ist nur innerhalb sehr beschränkter Grenzen vortheilhaft, da grössere und entsprechend dickere Platten leicht Eigenschwingungen annehmen, welche die Deutlichkeit der übermittelten Laute vermindern. Auch die magnetische Anziehung der Eisenplatte darf beim Bell'schen Telephon nicht zu hoch gesteigert werden, da dieselbe sonst zu sehr einseitig durchgebogen und gespannt wird, was ebenfalls die Deutlichkeit beeinträchtigt.

Ich habe nun mit wesentlichem Erfolge versucht, die magnetische Anziehung zwischen der Eisenmembran und dem mit Draht umwundenen Magnetpole zu verstärken, ohne die erstere aus ihrer Gleichgewichtslage zu bringen, indem ich sie zwischen die Polenden eines kräftigen Hufeisenmagnetes brachte.

Der über dem Eisenblech befindliche Pol bildete einen Ring, dessen Oeffnung das ziemlich weite Schalloch bildete, während der untere Pol des Hufeisens der Mitte der Schallöffnung gegenüber den mit Drahtrolle versehenen Eisenstift trug. Die Membran selbst bestand nur in der Mitte aus Eisen, soweit sie dem ringförmigen Pole gegenüberstand, während der übrige Theil aus Messingblech, an welches das Eisen angelöthet wurde, hergestellt war. Durch die Einwirkung des magnetischen Eisenringes ward nun die Mitte des Eisenblechs selbst stark magnetisch, es fand also eine sehr verstärkte Anziehung zwischen demselben und dem entgegengesetzt magnetischen Eisenstifte statt, während die von beiden Seiten gleich stark angezogene

Eisenplatte mit der ganzen Membran im Gleichgewichtszustande blieb, also frei nach beiden Seiten hin schwingen konnte.

Eine andere Modification bestand darin, dass ich beide Magnetpole ringförmig machte und mit kurzen, aufgeschnittenen Eisenröhren versah, die mit Windungen versehen wurden. Es standen jetzt der Eisenplatte zwei gleichartige, ringförmige Magnetpole gerade gegenüber, während diese selbst die entgegengesetzte Polarität hatte. Es ist dies dieselbe Combination, welche ich bei sogenannten polarisirten Relais vielfach mit gutem Erfolge verwende, bei denen die bewegliche, stark magnetische Eisenzunge zwischen zwei entgegengesetzt magnetischen und gleich weit von derselben entfernten Magnetpolen, deren Enden mit Windungen versehen sind, sich befindet.

Auch für telephonische Rufsignal-Apparate hat sich diese Anordnung bewährt. Befindet sich eine Stelle des Randes einer Stahlglocke, welche selbst an dem einen Pole eines Hufeisenmagnetes befestigt ist, zwischen zwei mit Windungen versehenen Eisenstiften, welche den anderen Pol des Hufeisenmagnetes bilden, so gibt eine zweite, gleich gestimmte und ähnlich eingerichtete Glocke jeden Glockenschlag an die andere mit überraschender Stärke wieder, wenn die Windungen beider in einen Leitungskreis eingeschaltet sind. Dasselbe gilt von gleich gestimmten Stimmgabeln.

Anstatt zweier gleichgestimmter Glocken oder Stimmgabeln genügt es auch, wenn es sich nur um Uebertragung des Glockentons als Allarmsignal handelt, nur eine Glocke oder Stimmgabel in den Telephonkreis einzuschalten. Die Telephone geben dann laut tönende Glockenschläge.

Wenn auf diese Weise auch die Leistungsfähigkeit des Telephons bedeutend erhöht werden kann, so bleibt man doch bei Beibehaltung der Bell'schen Eisenmembran an ziemlich enge Grenzen gebunden, sowohl hinsichtlich der Grösse der den Schall aufnehmenden Membran, als der Stärke des wirksamen Magnetismus, deren Ueber-

schreitung die Sprachlaute undeutlich macht und ihnen einen fremden unangenehmen Nebenklang gibt. Zur Construction grösserer, weit kräftigere Ströme liefernder Telephone benutze ich daher keine schwingende Eisenplatte, sondern befestige an der die Schallwelle aufnehmenden Membran, die aus nicht magnetischem Material hergestellt wird, eine leichte Drahtrolle, welche frei in einem ringförmigen stark magnetischen Felde schwebt. Durch die Schwingungen der Drahtrolle werden in derselben kräftige Ströme wechselnder Richtung inducirt, welche am anderen Ende der Leitung entweder die Drahtrolle eines ähnlichen Instrumentes, oder die Eisenmembran eines Bell'schen Telephons in ähnliche Schwingungen versetzen.

Da man eine ebene Membran nicht über eine ziemlich enge Grenze hinaus vergrössern kann, ohne die übertragenen Sprachlaute zu verwirren, so habe ich auf Helmholtz' Rath der Membran die Form des Trommelfelles des Ohres gegeben:

Man erhält diese Form nach Helmholtz, wenn man eine feuchte Pergamenthaut oder Blase über den Rand eines Ringes spannt und ihre Mitte durch eine Schraube oder anderweitig bis zur gewünschten Tiefe allmählich niederdrückt. Im getrockneten Zustande behält die Membran dann diese Form bei. Bildet man darauf nach dieser Form ein Metallmodell, so kann man Metallmembranen aus Messing- oder besser Aluminiumblech mit Hülfe derselben drücken, welche genau dieselbe Form haben wie die erstere. So geformte Membranen sind namentlich zur Aufnahme der Schallwellen und zur Uebertragung der lebendigen Kraft derselben auf in Schwingung zu setzende Massen, ein Zweck, den sie auch im Ohre zu erfüllen haben, besonders geeignet, da ihre Durchbiegung hauptsächlich in der Nähe des Randes der Membran erfolgt, während dieselbe bei der ebenen Membran mehr in der Nähe des Centrums stattfindet, bei ihr daher auch nur die die Mitte der Platte treffenden Schallwellen zur vollen Wirkung kommen. Ein solches Telephon mit



einer Pergamentmembran von 20 cm Durchmesser, einer Drahtrolle von 25 mm Durchmesser, 10 mm Höhe und 5 mm Dicke, in einem durch einen starken Electromagnet erzeugten kräftigen magnetischen Felde, überträgt jeden in einem Zimmer von mässiger Grösse an beliebiger Stelle hervorgebrachten Laut mit voller Deutlichkeit auf eine grössere Zahl kleinerer Telephone. Bemerkenswerth ist dabei die grosse Reinheit und Klarheit, mit der das Telephon die Sprachlaute und Töne überträgt. Es kann dies zum Theil aber auch davon herrühren, dass die Rolle bei der Verschiebung im cylindrischen magnetischen Felde regelmässiger sinusoide Ströme erzeugt, als eine schwingende Eisenplatte. Wird eine solche Drahtrolle vermitteltst einer Kurbel mit langer Krummzapfenstange schnell auf und nieder bewegt, so kann man sich eines solchen Apparates mit Vortheil zur Erzeugung von kräftigen Sinusströmen bedienen.

Zur Wiedergabe der Sprachlaute ist die Trommelfellmembranform weniger gut geeignet. Es erscheint auch allgemein zweckmässiger, mit kräftigen grösseren Instrumenten zu geben und mit kleineren, zarter und leichter construirten zu empfangen, wobei man das Instrument in die zweckmässigste Lage zum Ohre bringt.

Zu kräftige Empfangsapparate haben den Nachtheil, dass die durch die Schwingungen ihrer Membran erzeugten Gegenströme die bewegenden Ströme schwächen und die sinusoïden Wellenzüge der inducirten Ströme verschieben, wodurch die Sprache undeutlich wird und fremde Klangfarben annimmt.

Es ist überhaupt kaum anzunehmen, dass es gelingen wird, Telephone nach Bell'schem Princip, bei denen die Schallwellen selbst die Arbeit der Hervorbringung der zu ihrer Uebertragung erforderlichen Ströme zu leisten haben, in der Art herzustellen, dass sie eine in grösserer Entfernung vom Telephon deutlich vernehmbare Sprache reden, und ganz unmöglich ist es, wie schon hervorgehoben, zu erzielen, dass sie die Schallmasse, von der ihre Membran

getroffen wird, ungeschwächt oder gar verstärkt reproduciren. Diese Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, wenn eine galvanische Kette zur Bewegung der Membran des Empfangsapparates benutzt wird, welche dann die aufzuwendende Arbeit leistet. Reis hat dies mit Hülfe von Contacts, Edison mit Hülfe des Graphitpulvers, welches er in den Leitungskreis der Kette einschaltet, auszuführen versucht.

Contacts werden schwerlich hinreichend constant und zuverlässig functioniren, um die Sprachlaute rein wiedergeben zu können. Möglich ist es aber, dass die Aufgabe auf dem von Edison eingeschlagenen Wege gelöst wird. Es kommt dabei nur darauf an, ein Material oder eine Vorrichtung aufzufinden, mit deren Hülfe beträchtliche und der Schwingungsamplitude der Membran proportionale Aenderungen des Widerstandes des Leitungskreises hervorgebracht werden. Das Graphitpulver hat eine zu unbeständige Form und Beschaffenheit, um diese Aufgabe mit Sicherheit erfüllen zu können. Versuche mit anderen Einrichtungen, welche ich angestellt habe, haben bisher kein befriedigendes Resultat gegeben. Demungeachtet bleibt der Vorgang Edison's sehr beachtenswerth, da er möglicherweise den Schlüssel zu künftiger bedeutender Fortentwicklung der Telephonie bildet.

Wenn aber hiernach die telephonischen Instrumente auch der weiteren Ausbildung innerhalb weiter Grenzen unterliegen, so werden die Leitungen doch immer den Anwendungskreis derselben ziemlich eng begrenzen. Auch wenn man, wie schon früher als nothwendig nachgewiesen ist, für Telephonleitungen besondere Gestänge verwendet, an denen sich keine Telegraphenleitungen befinden, und überall Doppelleitungen für die Telephone verwendet, so würde sich doch auch die Telephoncorrespondenz auf mehreren, an denselben Stangen befestigten Leitungen bei zunehmender Länge der Leitungen bald gegenseitig stören, sowohl dadurch, dass durch unvollkommene Isolation Zweigströme auf die benachbarten Leitungen übergehen, als

auch dadurch, dass durch electrodynamische und electrostatische Induction secundäre Ströme in denselben hervorgerufen werden, welche verwirrende Laute erzeugen. Die electrodynamische Induction ist bei telegraphischen Leitungen in der Regel ganz zu vernachlässigen, da sie mit der Länge der Leitungen nicht zunimmt, wenn vom Widerstande der Umwindungsdrähte abgesehen wird, und da die Dauer der electrodynamisch inducirten Ströme zu kurz ist, um die telegraphischen Instrumente beeinflussen zu können. Bei telephonischen Apparaten bringen die kurzen, durch Voltainduction erzeugten Ströme aber schon sehr vernehmbare Laute hervor, wenn die Leitungen auch nur auf kurzen Strecken nebeneinander herlaufen.

Die secundäre electrostatische Induction, welche mit dem Quadrate der Länge der Leitung wächst, wird ferner auch bei längeren oberirdischen Leitungen bald eine Grenze der Anwendbarkeit des Telephons, selbst dann, wenn nur telephonische Leitungen an denselben Stangen befestigt sind, herbeiführen.

Viel günstiger gestaltet sich in dieser Hinsicht das Verhältniss für das Telephon bei Anwendung unterirdischer oder unterseeischer Leitungen. Bevor ich erkannt hatte, dass die Stärke der Ströme, welche noch befähigt sind, das Telephon zur Hervorbringung deutlich verständlicher Sprachlaute zu erregen, so ausserordentlich klein ist, bezweifelte ich die Anwendbarkeit der unterirdischen Leitungen auf grössere Entfernungen wegen der grossen Schwächung, welche die durch schnellwechselnde electromotorische Kräfte in den Leitungen hervorgerufenen Stromwellen mit der Länge der Leitung erleiden. Die Versuche, welche der Generalpostmeister Dr. Stephan, dem das deutsche Reich die Wiedereinführung der seit einem Vierteljahrhundert fast in Vergessenheit gekommenen unterirdischen Leitungen verdankt, mit Bell'schen Telephonen anstellen liess, gaben aber das überraschende Resultat, dass man mit denselben auf Entfernungen von ca. 60 km noch vollkommen deutlich und verständlich sprechen kann

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass man mit Telephonen verstärkter Wirkung auch noch auf die doppelte oder selbst dreifache Entfernung eine gute Verständigung erzielen wird. Dies dürfte allerdings die Entfernungsgrenze sein, innerhalb deren telephonische Correspondenz überhaupt praktisch verwendbar ist.

Leider sind auch bei unterirdischen Leitungen Störungen durch Rückströme aus der Erde, sowie durch electrodynamische und electrostatische Induction nicht ausgeschlossen. Die ersteren liessen sich, wie bei den oberirdischen Leitungen, durch Anwendung ganz metallischer Leitungskreise, unter Ausschluss der Erde als Rückleiter, ziemlich vollständig beseitigen. Dasselbe gilt in dem Falle auch von den Störungen durch Induction, wenn man die beiden, einen Telephonkreis bildenden isolirten Leiter zu einem besonderen, mit Eisendrähnen umhüllten Kabel vereinigt. Wenn man dagegen, wie gewöhnlich der Kostenersparung wegen der Fall ist, eine grössere Zahl von isolirten Leitern zu einem Kabel vereinigt, so treten Volta- wie statische Induction, des geringen Abstandes wegen, in verstärktem Maasse auf und wirken sehr störend auf die telephonische Correspondenz ein. Diese secundäre electrostatische Induction tritt auch bei langen Kabelleitungen für telegraphische Correspondenz, bei welcher sehr empfindliche Apparate zur Verwendung kommen müssen, schon störend auf. Ich habe daher vorgeschlagen, zu ihrer Beseitigung die einzelnen, zu einem mehrdrähtigen Kabel vereinigten Leitungen mit einer leitenden metallischen Hülse, die mit der äusseren Eisenbespinnung beziehungsweise dem Erdboden in leitender Verbindung steht, zu versehen. Schon eine Umhüllung der einzelnen isolirten Leitungen mit einer dünnen Stanniolschicht beseitigt die secundäre electrostatische Induction vollständig. Man kann sich hiervon leicht durch das Experiment überzeugen, wenn man zwei auf beiden Seiten mit Stanniol beklebte Glimmer- oder dünne Guttaperchaplatten aufeinander legt. Isolirt man die inneren Belegungen und prüft die Ladung zwischen

den äusseren Belegungen durch den Ausschlag eines Galvanometers, indem man den freien Pol einer abgeleiteten Batterie mit der einen äusseren Belegung verbindet, während man die zweite durch den Galvanometerdraht mit der Erde verbindet, oder in ähnlicher Weise mit Hülfe der Wippe, so erhält man eine eben so grosse Ladung wie wenn die mittleren Belegungen ganz fehlten. Verbindet man die letzteren dagegen mit der Erde, so erhält man keine Spur von secundärer Ladung in der mit dem Galvanometer verbundenen Stanniolbelegung.

Dasselbe negative Resultat erhält man, wenn man die einzelnen isolirten Leiter eines aus mehreren Leitern bestehenden Kabels der ganzen Länge nach dicht mit Stanniol oder dünnen Blechstreifen aus einem beliebigen Metall umwickelt hat. Die metallische, wenn auch sehr dünne, leitende Hülle verhindert vollständig jede secundäre electrostatische Induction oder Ladung eines Leiters durch die Ladung eines anderen. Dagegen wird die electrodynamische Induction der Drähte aufeinander dadurch nicht aufgehoben, wie Foucault behauptete.<sup>1)</sup>

Man kann sich hiervon ebenfalls leicht durch einen einfachen Versuch überzeugen.

Wenn man zwei mit Guttapercha oder Kautschuk isolirte Drähte zusammen auf eine Rolle aufwickelt, so sind in dem einen Drahte kräftige Ladungs-, sowie Volta-Inductionströme zu beobachten, wenn durch den anderen eine galvanische Kette abwechselnd geschlossen und geöffnet wird. Stellt man die Rolle nun in ein Gefäss und füllt dasselbe nach und nach mit Wasser, so vermindern sich die Ladungsströme im ersteren Drahte und hören ganz auf, wenn das Wasser die Zwischenräume zwischen den Drähten vollständig ausgefüllt hat, wogegen die

---

1) Foucault nahm am 2. Juli 1869 in England ein Patent auf Umhüllung der einzelnen Leiter mit Stanniol oder anderen leitenden Körpern mit dem ausgesprochenen Zwecke, die electrodynamische Induction durch die in der Zinnhülle entstehenden Gegenströme zu compensiren.

electrodynamisch inducirten Ströme sogar etwas stärker werden.

Für Telegraphenleitungen sind die electrodynamisch inducirten Ströme, wie schon hervorgehoben, ohne Bedeutung, da sie mit der Länge der Leitung nicht zunehmen; dass so äusserst empfindliche Telephon wird jedoch durch dieselben noch erregt, wenn die inducirenden Ströme nicht ausserordentlich schwach sind. Man wird daher für Telephone auch besondere Kabelleitungen anlegen müssen, so wie sie besonderer Gestänge bei oberirdischer Drahtführung bedürfen.

Wie sich aus dem Obigen ergibt, ist das Telephon noch wesentlicher Verbesserung fähig. Es werden zuverlässig in kurzer Zeit Telephone hergestellt werden, welche die Sprache sowie musikalische Töne unvergleichlich lauter, deutlicher und reiner auf mässige Entfernungen hin übertragen, als es durch das Bell'sche Telephon bisher geschieht.

Das Telephon wird dann für den Verkehr in Städten und zwischen benachbarten Ortschaften grosse Dienste leisten, die weit über das hinausgehen, was der Telegraph für kurze Entfernungen zu leisten vermag. Das Telephon ist ein electrisches Sprachrohr, welches ebenso wie dieses von Jedermann gehandhabt werden und die persönliche Besprechung vollständig ersetzen kann. Aber, wie es auf ganz kurze Entfernungen das Sprachrohr nie verdrängen wird, ebensowenig wird es je für grössere Entfernungen den Telegraphen ersetzen können. Doch auch in dem so beschränkten Kreise seiner Anwendbarkeit wird es bald zu den wichtigsten Trägern moderner Cultur gezählt werden, wenn nicht äussere Hindernisse seiner Entwicklung und Anwendung entgegenreten.

---

#### IV. Zur Wanderung der Ionen; von M. Kirmis.

---

Die quantitative Bestimmung der Ueberführung der Ionen ist für die Theorie der Electrolyse von grösster Wichtigkeit. Die ersten Versuche darüber machte Faraday.<sup>1)</sup> Er füllte zwei Glasgefässe mit der zu electrolysirenden Lösung, und verband sie durch Asbest. Die erhaltenen Resultate sind ungenau, die Anzahl der untersuchten Flüssigkeiten ist eine geringe. Nach ihm bedienten sich Daniell und Miller<sup>2)</sup> eines Zersetzungsapparates, der durch eine Membran in zwei Zellen getheilt war. Die genauesten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von Hittorf<sup>3)</sup> und G. Wiedemann<sup>4)</sup> mit ganz verschiedenen Apparaten angestellt worden. Beide jedoch haben den eventuellen Einfluss der Concentration der angewendeten Lösungen nur in einzelnen Fällen, den der Stromstärke, und namentlich der Temperatur wenig oder gar nicht beachtet; um diesen festzustellen unternahm ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Helmholtz und in dessen Laboratorium die nachstehenden Untersuchungen.

Bei der quantitativen Bestimmung der Ueberführung der Ionen handelt es sich um Feststellung der an den Polen auftretenden Veränderungen; es muss daher eine Vorrichtung vorhanden sein, welche es ermöglicht, nach der Electrolyse die Lösung in zwei Theile zu theilen, und zwar an einer Stelle, wo sich während des ganzen Vorganges nichts geändert hat.

Ich bediente mich des Wiedemann'schen Apparates<sup>5)</sup>, einer Modification des von Faraday angegebenen. In

---

1) Experimental researches §. 524.

2) Philos. Trans. for 1844.

3) Pogg. Ann. LXXXIX. XCVIII. CIII. CVI.

4) Pogg. Ann. XCIX.

5) Pogg. Ann. XCIX. p. 182.

zwei Glaszylinder, welche die zu untersuchende Lösung und die Electroden enthalten, tauchen zwei doppelt knieförmig gebogene Glasröhren, welche durch einen  $\lambda$ -förmigen Kautschukschlauch communiciren, das dritte Ende des Schlauches trägt einen Glashahn, die Form der Röhren verhindert jede Mischung der Flüssigkeiten in den beiden Gefässen. Ich vermied den Kautschukschlauch, da er sich nie ganz vom Schwefel reinigen lässt, und wendete einen Apparat an, der ganz aus Glas und sehr genau gearbeitet war; die Flüssigkeitssäule, welche die beiden Electroden trennte, hatte 580,0 mm Länge und 12,5 mm Querschnitt. Als Electrolyte dienten verschiedene Lösungen von schwefelsaurem Kupfer. Letzteres war aus galvanoplastisch abgeschiedenem Kupfer dargestellt, das erhaltene Salz  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$  wurde ausgeglüht und der Rückstand  $\text{CuSO}_4$  in destillirtem ausgekochten Wasser gelöst; die so erhaltene Lösung ist neutral. Sämmtliche Lösungen wurden möglichst luftfrei angewendet.

Die specifischen Gewichte bestimmte ich durch ein Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer, die Temperaturen sind stets auf die mittlere Temperatur des Versuches reducirt. Den Kupfergehalt der Lösungen endlich ermittelte ich auf electrolytischem Wege. Ich zersetzte die zu analysirende Lösung durch den Strom zweier Bunsenschen Elemente, die Operation ist in zwei bis fünf Stunden vollendet; die Resultate sind äusserst genau.

Das an der negativen Electrode ausgeschiedene Kupfer wurde nicht als solches bestimmt, sondern aus den Angaben eines in den Stromkreis eingeschalteten Silbervoltameters berechnet. Wiedemann wog direct die negative Electrode vor und nach der Electrolyse, ich fand jedoch, dass das so erhaltene Resultat kein ganz genaues ist, denn bei schwachen Strömen und grosser Concentration ist das Kupfer an der negativen Electrode zwar roth und cohaerent, oxydirt sich aber beim Trocknen etwas, und das erhaltene Gewicht ist stets höher, als das aus den Angaben des Silbervoltameters berechnete. Bei grosser Stromdichtigkeit



und starker Verdünnung schlägt sich das Kupfer braun und locker nieder und lässt sich überhaupt nicht als solches wägen.

Die electromotorische Kraft musste bei meinen Versuchen eine ziemlich bedeutende sein, weil der Widerstand im Stromkreise sehr gross war. Ich bediente mich zuerst einer Batterie von 20 Meidinger'schen Elementen, dann einer Noë'schen Thermobatterie, die den Effect von 7 Bunsen hervorbrachte, und später in fast allen Fällen einer Kette von 130 kleinen Daniell'schen Elementen (die Oberfläche der Kupferplatte betrug 45 ccm, die Thoncylinder hatten eine Höhe von 4,5 cm und einen Durchmesser von 2 cm, die Zinkstäbchen 5 cm Länge und 1 cm Durchmesser).

Die Stromstärke ist stets in Silbermaas angegeben.

Die Grösse der Ueberführung des positiven Ions, also in unserem Falle des Kupfers, wurde durch Vergleichung des Kupfergehaltes der Lösungen um den negativen Pol vor und nach der Electrolyse berechnet.

Der Kupfergehalt der unzersetzten Lösung sei  $a$ , das Gewicht des an der negativen Electrode ausgeschiedenen Kupfers  $b$ , die Menge des Kupfers in der Flüssigkeit nach der Electrolyse  $c$ , dann ist durch das Verhältniss  $\frac{b+c-a}{b}$  die Ueberführung der Kations quantitativ bestimmt.

Bei den folgenden Versuchen ist die positive Electrode von Kupfer, die negative von Platin.

Electrolysirt wurde eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupfer (1 + 4).

	Versuch I.	Versuch II.
Mittlere Temperatur . . . . .	15° C	4° C
Electromotorische Kraft . . . . .	130 D.	130 D.
Dauer des Versuches . . . . .	21 h. 20 min.	20 h.
In der Minute wurden ausgeschieden . . . . .	0,00351 Ag	0,00224 Ag
Specifisches Gewicht der unzersetzten Lösung bei 15°	1,1370	1,1365
100,0 dieser Lösung enthalten . . . . .	5,0602 Cu	4,831 Cu
Die Lösung um die negative Electrode wiegt nach der Electrolyse . . . . .	131,68	133,0
Specifisches Gewicht dieser Lösung . . . . .	1,1091	1,1227
Gehalt dieser Lösung an Kupfer . . . . .	5,8763	5,9424
An der negativen Electrode ausgeschieden . . . . .	1,3196 Cu	0,7888 Cu
Ein gleiches Volumen unzersetzter Lösung enthält . .	6,805 Cu	6,5043 Cu
Die Kupfermenge um den negativen Pol ist also nach der Electrolyse vermehrt um . . . . .	0,3654 Cu <sup>1)</sup>	0,2269 Cu
Menge des übergeführten Kupfers in Aequivalenten .	27,70 % <sup>2)</sup>	28,76 %

$$1) 5,8763 + 1,3196 - 6,805 = 0,3654. \quad 2) \frac{0,3654}{1,3196}.$$

Jede Lösung von schwefelsaurem Kupfer unterwarf ich dreimal der Electrolyse, und die Resultate differirten stets nur in der ersten Bruchdecimale, so dass also jedes in vorstehenden Versuchen gegebene Resultat als der Mittelwerth aus drei Versuchen betrachtet werden kann.

Stellen wir die einzelnen Resultate zusammen, so erhalten wir:

Nr.	Specifisches Gewicht.	Kupfergehalt in 100,0.	Grösse der Ueberführung in Procenten des Aequivalents.
I.	1,1370	5,0602	27,70 %
II.	1,1365	4,8310	28,76 %
III.	1,0940	3,5236	29,85 %
IV.	1,0842	3,1719	31,04 %
V.	1,0581	2,1975	31,47 %
VI.	1,0450	1,7470	31,35 %
VII.	1,0266	1,0427	34,50 %
VIII.	1,0141	0,4971	35,88 %

Es scheint mir damit bewiesen, dass die Grösse der Ueberführung des Kupfers aus der Lösung seines schwefelsauren Salzes mit abnehmender Concentration zunimmt;

Versuch III.	Versuch IV.	Versuch V.	Versuch VI.	Versuch VII.	Versuch VIII.
22° C	13° C	24° C	23° C	22° C	9° C
130 D.	130 D.	130 D.	130 D.	130 D.	130 D.
22 h. 48 min.	23 h. 31 min.	17 h.	17 h.	21 h. 30 min.	19 h. 24 min.
0,00435 Ag	0,0034 Ag	0,00247 Ag	0,00202 Ag	0,00271 Ag	0,0013 Ag
1,094	1,0842	1,0581	1,045	1,0266	1,0141
3,5236 Cu	3,1719 Cu	2,1975 Cu	1,747 Cu	1,0427 Cu	0,4971 Cu
136,53	120,68	141,06	148,03	125,4	113,8
1,0728	1,066	1,049	1,0396	1,0148	1,0087
2,761 Cu	2,9536 Cu	2,621 Cu	2,1838 Cu	0,6496 Cu	0,2853 Cu
1,6197 Cu	1,3747 Cu	0,7384 Cu	0,6048 Cu	1,028 Cu	0,4421 Cu
4,9062 Cu	3,9017 Cu	3,127 Cu	2,599 Cu	1,3228 Cu	0,5687 Cu
0,4831 Cu	0,4266 Cu	0,2324 Cu	0,1896 Cu	0,3548 Cu	0,15866 Cu
29,85 %	31,04 %	31,47 %	31,35 %	34,50 %	35,88 %.

ein Resultat, welches um so erfreulicher ist, als Hittorf auf anderem Wege fast dieselben Zahlen erhielt.

Jedenfalls kann man nicht aus sämmtlichen Resultaten einen Mittelwerth ziehen, d. h. annehmen, dass die Grösse der Ueberführung für verschiedene Concentrationen dieselbe ist.

Den Einfluss der Temperatur zu bestimmen, gelang mir nicht, denn die geringen Aenderungen in der Zimmer-temperatur erlauben es nicht Schlüsse zu ziehen, und bei künstlich erzeugten grossen Temperaturdifferenzen scheint die Elimination der Fehlerquellen bis jetzt unmöglich. Ich versuchte eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupfer, deren Siedepunkt über 100° liegt, zu electrolysiren. Die erhaltenen Resultate waren jedoch stets ausserordentlich verschiedene. Bei 0° ist die Electrolyse mit meinem Apparate überhaupt unmöglich, weil der grosse Widerstand eine bedeutende Erwärmung der Flüssigkeitssäule hervorruft.

Ich umgab den ganzen Apparat mit Schnee und beobachtete trotzdem an einem in den Apparat eingeschliffenen

Thermometer während 3 Stunden 24 Minuten eine Temperaturerhöhung von 0° bis 8,6°.

G. Wiedemann electrolysirte auch zwei Lösungen von schwefelsaurem Kupfer zwischen Platinelectroden. Der Vorgang ist in diesem Falle complicirter, denn der Strom wird sich bald in die frei werdende besser leitende Schwefelsäure und das gelöste Salz theilen; die erhaltenen Werthe für die Ueberführung des Kupfers sind deshalb auch kleiner wie im vorigen Falle.

Ich untersuchte einige Lösungen und gebe in Kürze die erhaltenen Zahlen, welche etwas grösser wie die Wiedemann'schen sind.

Specifisches Gewicht der unzersetzten Lösung.	100,0 dieser Lösung enthalten an Kupfer.	Grösse der Ueberführung in Procenten des Aequivalents.
1,137	4,865	22,52 %
1,086	3,456	19,10 %
1,058	2,197	23,30 %
1,026	1,043	22,93 %

Der Mittelwerth würde 21,96 % des Aequivalents sein, bei Wiedemann ist er 18,3.

## V. Zur Grassmann'schen Vocaltheorie; von Felix Auerbach.

Als das Ergebniss langjähriger, ohne unterstützende Hilfsmittel ausgeführter Versuche hat Grassmann im vorigen Jahre eine Abhandlung über die physikalische Theorie der Sprachlaute veröffentlicht<sup>1)</sup>, welche man, soweit es sich um die Vocale handelt, ohne Wesentliches zu verschweigen, in folgende Sätze zusammenfassen kann:

1) Wied. Ann. I. p. 606.

1. Die Vocalklänge der Reihe  $u - \ddot{u} - i$  sind charakterisirt durch das Mitklingen eines und nur eines, durch seine absolute Höhe bestimmten Obertones. Beispiel:

Ein dumpfes  $u$  enthält den Ton  $c$  oder den unter den vorhandenen Partialtönen ihm am nächsten kommenden Ton als einzigen Oberton.

2. Der Vocalklang  $a$  ist charakterisirt durch das Zusammenklingen der ersten 8 Partialtöne in gleicher Stärke. Beispiel: auf  $c$  gesungen klingen die Töne  $c_1, g_1, c_2, e_2, g_2, b_2, c_3$  mit.

3. Jeder Vocalklang der Reihe  $o - \ddot{o} - e$  ist charakterisirt als arithmetisches Mittel aus dem  $a$ -Klange und einem Klange der Reihe  $u - \ddot{u} - i$ . Beispiel: Das dumpfe  $o$ , auf  $c$  gesungen, enthält die Obertöne  $c_1, g_1, c_2$ .

Hiernach scheint sich die Grassmann'sche Theorie durch eine grosse Einfachheit auszuzeichnen. Diese Einfachheit ist jedoch, wie ich zeigen will, eine Folge des Umstandes, dass sie nicht für unsere wirklichen Vocale, sondern für gewisse typische, ideale Klänge gilt. Bringt man an ihr die durch diesen Umstand bedingten Aenderungen an, so liefert sie, wo sie nicht zu positiv unrichtigen Resultaten führt, im wesentlichen gegenüber der Helmholtz'schen Theorie nichts neues.

Was zunächst den ersten Satz betrifft, so wird jeder, welcher Grassmann's Versuche wiederholt, seine thatsächlichen Angaben bestätigt finden. Wenn man z. B. den Mund in die Stellung bringt, bei welcher man  $c_1$  pfeifen würde, und nun  $c$  singt, so hört man am deutlichsten, sagen wir für den Augenblick nur den Ton  $c_1$  mitklingen, und das Ergebniss ist der Vocal  $\bar{u}$  (dumpf). Aber hieraus ist nicht zu schliessen, dass nur dieser Ton mitklinge. Die richtige Erklärung ist jedoch sehr naheliegend, und ihrem Wesen nach psychologisch. Um den Mund in die Stellung zu bringen, bei welcher man  $c_1$  pfeifen würde, muss man nothwendig  $c_1$  pfeifen; dass man nun wenige Sekunden später diesen Ton besonders gut hört, kann nicht Wunder nehmen; das liegt an der Trägheit der Aufmerk-

samkeit. Eine Bestätigung dieser Erklärung kann man sich leicht verschaffen. Wenn man nämlich nun die Vocalfarbe etwas heller werden lässt, bleibt trotzdem noch das  $c_1$  der hervorragendste Oberton. Wenn man andererseits den ersten Versuch mehrmals wiederholt, und sich dabei anstrengt, die Aufmerksamkeit zu vertheilen, so hört man allmählich eine grosse Reihe höherer Partialtöne neben jenem  $c_1$  auftauchen.

Aber auch, wenn ich die zweite Grassmann'sche Methode anwende, welche durch dieses psychologische Moment nicht beeinflusst ist, komme ich zu einem abweichenden Ergebniss. Wenn ich auf  $c$  der Reihe nach die verschiedenen Nüancen des  $u - \ddot{u} - i$  singe, höre ich nicht einen einzigen, höher und höher hinaufsteigenden Oberton, sondern eine ganze Anzahl, deren stärkster aufsteigt. Freilich spielt auch hier das subjective Moment eine Rolle. Man hört nämlich Obertöne desto leichter, je verschiedener ihr Charakter von demjenigen des Grundtones ist; z. B. den ersten und den dritten Oberton (erste und zweite Octave des Grundtones) hört man (ohne sich eigens darauf gerichtete Mühe zu geben) schlechter als den zweiten (die Quinte der Octave des Grundtones). Im allgemeinen kann man sagen: Ein Oberton markirt sich desto schärfer, je grösser die grösste der Primzahlen ist, in welche man seine Schwingungszahl zerlegen kann, diejenige des Grundtones gleich 1 gesetzt. Immerhin ist dieser Einfluss nicht sehr beträchtlich und nimmt, zumal bei andauernder Uebung, rasch ab. Nun kann ich, um wieder auf den Grassmann'schen Versuch zurückzukommen, das auf den Ton  $c$  gesungene  $u$  so dumpf als möglich wählen: die Obertöne  $g_1, c_2, e_2$  höre ich doch stets neben dem  $c_1$ , und ebenso höre ich bei  $\ddot{u}$  und  $i$  neben den hohen Obertönen auch tiefe.

Die umgekehrte Aenderung möchte ich zu dem Satze 2) vorschlagen. Freilich tritt hier kein Partialton so entschieden als der stärkste hervor, wie bei der Reihe  $u - \ddot{u} - i$ .

Das ist, wie ich schon früher hervorgehoben habe<sup>1)</sup>, das Characteristicum eines „hellen“ oder „breiten“ Vocals. Aber ein Zweifel, dass ein Partialton, und welcher der stärkste sei, tritt doch auch hier niemals ein. Ich glaube daher jene beiden Fundamentalsätze folgendermaassen modificirt aussprechen zu können: Unsere Vocalklänge erfüllen den im endlichen liegenden Theil einer Dreiecksfläche, deren unendlich entfernte Ecken drei idealen Klängen entsprechen, nämlich: 1) dem idealen *u*-Klange (Grundton und erster Oberton), 2) dem idealen *i*-Klange (Grundton und letzter Oberton), und 3) dem idealen *a*-Klange (Grundton und sämtliche Obertöne). Käme es mir nicht darauf an, zu zeigen, was an den Grassmann'schen Sätzen richtig, was unrichtig ist, so würde ich es jedoch vorziehen, auf eine solche zusammenfassende Ausspruchsweise überhaupt zu verzichten. Die wahren Verhältnisse lassen sich eben nur durch Zahlenbestimmungen angeben, wie ich dieselben in der oben angeführten Abhandlung versucht habe.

Um gleich eine Thatsache anzuführen, von welcher der obige Satz kein Bild gibt, erwähne ich die Scheidung der charakteristischen Tonhöhe in zwei getrennte bei den Vocalen *i*, *e*, *ä* und *ü*, *ö*, welche Grassmann (l. c. p. 608 unten) geradezu bestreitet, welche ich jedoch mit Benutzung eines inzwischen veröffentlichten Verfahrens objectiv nachgewiesen habe.<sup>2)</sup>

Ich habe bisher von der Tonhöhe des Grundtones des Vocalklangles und ihrem Einflusse auf die Partialtöne gänzlich abgesehen, weil ich hierauf ausführlicher eingehen muss. In Bezug hierauf zerfallen nach Grassmann sämtliche Vocale in zwei, durch eine fast unübersteigliche Kluft getrennte Classen. Bei den Vocalen *u* — *ü* — *i*

---

1) Vgl. Pogg. Ann. Ergbd. VIII. p. 186, Tabelle 1 und 2, sowie Satz 6 in den Schlussbemerkungen.

2) Wied. Ann. III. p. 152.

ist der charakteristische Oberton (d. h. nach Grassmann der einzig vorhandene, richtiger aber der stärkste) durch seine absolute Tonhöhe bestimmt und unabhängig von der Tonhöhe des Grundtones. Dagegen beim *o*, *ö*, *e* und in besonderem Grade beim *a* ist die Lage des Gebietes der Obertöne (hier gibt es ja auch nach Grassmann mehrere solche) abhängig von der Tonhöhe des Grundtones, auf welchen man den Vocal angibt. Einen derartigen diametralen Gegensatz in zwei Wirkungsgebieten desselben Organs kann ich mich nicht entschliessen anzuerkennen.

Was unterscheidet denn die menschliche Stimme von den künstlichen musikalischen Instrumenten? Bei diesen letzteren ist der Klang gegeben und unveränderlich, die Tonhöhe veränderlich und die Erfahrung zeigt, dass für den Klang einzig und allein die relative Tonhöhe der Obertöne maassgebend ist, d. h. die Intervalle, welche sie mit dem Grundtone bilden. Weit verwickelter sind die Verhältnisse der menschlichen Stimme, weil hier beide Momente, Tonhöhe und Klang, variabel sind. Zunächst liegt die Gefahr nahe, die Theorie der künstlichen Instrumente auf die Stimme zu übertragen, ohne überhaupt über die Beziehung zwischen diesen beiden Variablen eine Annahme zu machen. Dann ergibt sich allerdings ein Widerspruch mit der Erfahrung. Denn die letztere zeigt, dass man das Bild eines Vocals nicht ohne weiteres in ein anderes Tongebiet übertragen darf, wenn man den Klang wahren will. Dann bleibt also in der That nichts übrig, als mit Helmholtz zu sagen: die Stimme verhält sich anders als die künstlichen Instrumente. Aber alles dies ist nur die Folge einer versteckten Annahme, welche hierbei zu Grunde gelegt wurde: dass die Aenderung der Tonhöhe und die Aenderung des Klanges ganz unabhängig voneinander erfolgen. Diese Annahme halte ich nicht für richtig. Ich will im Gegentheil annehmen, der menschliche Stimmapparat besitze ein ausgedehntes Anpassungsvermögen. Dieses Anpassungsvermögen muss dann beim



*a* am grössten, bei *u* und *i* am kleinsten gedacht werden. Das ist aber sehr wohl denkbar, da die Freiheit des Apparats dort am grössten, hier am geringsten ist. Aber vorhanden ist es bei allen. Singt man z. B. das *u* eine Octave höher, als man es kurz zuvor gesungen hatte, so rücken auch sämtliche Obertöne eine Octave hinauf; aber sie behalten nicht die frühere Intensität. Denn beim *u* ist die Mundhöhle ein nahezu abgeschlossener Raum; das Gebiet der Resonanztöne, welche sie hervorzubringen und mit einer gewissen Stärke zu erhalten im Stande ist, ist daher beschränkt; bei jenem Uebergange von einem Grundtone zu seiner Octave werden daher gewisse Obertöne, die vorhin an der Grenze jenes Gebietes lagen, in dasselbe hineinrücken, andere aus dem innern an die Grenze gedrängt werden; erstere werden jetzt stärker, letztere schwächer als vorhin erklingen; ja, es kann vielleicht sogar ein Partialton ganz verschwinden oder neu auftauchen. Keineswegs aber wird der stärkste Ton seinen absoluten Ort inne behalten. Dann könnte z. B. eine Frauenstimme ein dumpfes *u* nicht hervorbringen. Fasst man nämlich die drei ersten der sieben von Grassmann unterschiedenen *u*-Klänge unter der Bezeichnung des dumpfen *u* zusammen, so fällt dessen obere Grenze mit dem *g* (dessen erster Oberton  $g_1$  ist), d. h. mit der unteren Grenze der Frauenstimme zusammen. Eine derartige Grenze ist allerdings vorhanden; allein sie liegt viel höher, in den obersten Regionen der Sopranstimme, wie ich durch Rechnung gefunden habe<sup>1)</sup>; und dies stimmt sehr gut mit der Erfahrungsthat sache überein, dass in diesen höchsten Lagen das dumpfe *u* schwierig oder gar nicht gesungen werden kann. Ich habe dort ebenso für das *i* eine untere Grenze angegeben, welche der Bass allerdings nicht erreicht, der er jedoch sehr nahe kommt. Und in der That lässt sich in den tiefsten Lagen jener Vocal sehr schwer hervorbringen; für diese That sache gibt aber Grass-

---

1) Pogg. Ann. Ergbd. VIII. p. 215 f.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IV.

mann's Theorie gar keine Erklärung; denn wenn die Töne von  $f_4$  an aufwärts für das  $i$  charakteristisch sind, so ist es ganz gleichgültig, ob ich als Grundton  $c$ ,  $g_{-1}$  oder gar  $c_{-1}$  wähle.

Beim  $a$  andererseits ist die Abgeschlossenheit des Resonanzraumes nahezu illusorisch; hier findet also die Anpassung kaum einen Widerstand. Infolge dessen ändert sich bei Aenderung des Grundtones die Intensität der durch ihre Ordnungszahl bestimmten Partialtöne weniger als beim  $u$  und  $i$ , wenigstens bei den ersten tiefsten Obertönen. Ich will dies an einem Beispiel erläutern, das ich meiner Tabelle II (l. c. p. 190) entnehme. Singt man ein helles  $u$  und ein helles  $a$  auf die vier Töne  $c$ ,  $g$ ,  $c_1$ ,  $g_1$ , und vergleicht jedesmal den Grundton und den ersten Oberton, so erhält man, ersteren stets gleich 1 gesetzt, die folgenden Intensitätszahlen des letzteren:

bei  $u$ : 8, 13, 5, 2,

„  $a$ : 7, 8, 9, 10.

Constanz zeigt keine von beiden Reihen. Der mit der charakteristischen Tonhöhe (dort  $g_1$ , hier  $g_2$ ) zusammenfallende Oberton ist in beiden der stärkste; aber beim  $u$  sind die Schwankungen ganz unvergleichlich grösser (1:6) als beim  $a$  (2:3).

Graduelle Unterschiede sind also auch hier vorhanden, aber nicht diametrale Gegensätze.

Die Zahlen des hier herangezogenen Beispiels sind mittelst Resonatoren gefunden worden. Da Grassmann gegen die Benutzung derselben Einsprache erhoben hat, muss ich mich noch deswegen rechtfertigen. Der Einfluss der Resonatoren auf die Intensität ist allerdings bei den meisten Formen derselben erheblich; selbst bei den in dieser Hinsicht am günstigsten geformten Kugelresonatoren, welche ich benutzte, ist er noch erheblich, sobald es sich um Vergleichung verschiedener Klänge oder beträchtlich verschiedener Tonhöhen handelt. Es war dies einer der Gründe, wes-

halb ich damals die nächstliegende Methode verwarf und schliesslich so operirte, dass ich stets nur benachbarte Partialtöne desselben Klanges durch genau gleich geformte Resonatoren verglich; (zwei derselben, welche etwas abweichend geformt waren, schloss ich aus) unter diesen Umständen ist der Einfluss auf die Intensitätsverhältnisse minimal. Das kann ich nunmehr auch positiv constatiren. Nachdem mich nämlich der häufige Gebrauch der Resonatoren in der Concentration der Aufmerksamkeit geübt hat, kann ich dieselben jetzt nahezu entbehren, und gelange mit blossen Ohren zu denselben Ergebnissen, nur dass ich in die Details nicht so weit einzudringen vermag. Freilich eine Gefahr ist nicht ausser Acht zu lassen; dieselbe liegt aber gerade bei Benutzung der Resonatoren ferner, als bei Versuchen mit unbewaffnetem Ohre: Man darf die Vocale nicht sehr laut, sondern muss sie so leise wie möglich singen. Nur in letzterem Falle ist nämlich der Klang unabhängig von der Intensität. Denn sind die einzelnen einfachen Schwingungen nicht mehr als unendlich klein zu betrachten, so ergibt ihr Zusammenbestehen die Helmholtz'schen Combinations-töne. Nun sind allerdings die Vocale harmonische Klänge, und bei solchen liefert die Combination keine neuen Theiltöne; denn die Differenzen der Zahlen 1, 2, 3, 4, 5.... sind immer wieder nur die Zahlen 1, 2, 3, 4, ...; aber sie drängt den grössten Bruchtheil der Gesamtintensität auf die ersten Partialtöne zusammen; der Vocalklang muss daher dumpfer werden.

Breslau, den 21. März 1878.

**VI. Die Summationstöne als Differenz- und als Stosstöne aus den Obertönen der Primärtöne;  
von K. L. Bauer.**

Wenn ich nicht irre, war es im Jahre 1871, als Hr. G. Appunn aus Hanau a/M. mir gestattete, Abschrift von einem interessanten Manuscripte zu nehmen, welches Hrn. Appunn selbst zum Verfasser hatte und unter andern den Satz enthielt: die Summationstöne sind die Differenztöne aus den Obertönen der Primärtöne (die Differenztöne im Sinne Thomas Young's verstanden). Zur Begründung waren folgende Bemerkungen vorausgeschickt<sup>1)</sup>:

„Die Entstehung der Summationstöne, welche Helmholtz durch Rechnung entdeckte, glaube ich physikalisch auf folgende Weise erklären zu können. Das Verhältniss 2:3, die Quinte, lässt ausser dem Differenzton = 1 auch den Summationston  $2 + 3 = 5$  mithören. Dies ist jedoch nur in mittleren und tiefen Tonlagen der Fall; in der zweigestrichenen oder gar dreigestrichenen Octave konnte ich mit der angestrengtesten Aufmerksamkeit keinen Summationston hören, trotz meines sehr geübten Gehörs; dagegen werden die Differenztöne in hohen Tonlagen sehr deutlich hörbar. Es gibt aber Tonlagen, in welchen gewisse Tonverhältnisse, darunter vorzugsweise die Quinte, den Summationston, entgegen dem Helmholtz'schen Anspruch, weit intensiver zu Gehör bringen, als den entsprechenden Differenzton. Es spielt hierbei die Resonanz eine wesentliche Rolle. Lasse ich z. B. auf meinem Obertöneapparat die Verhältnisse (Obertöne) 4:6 (Grundton des Apparats =  $c_{-2}$  = 32 Doppelschwingungen) zusammen erklingen, nämlich  $c_0$  = 128 Schwingungen, und  $g_0$  = 192

1) Meine wiederholten brieflichen Anfragen bei G. Appunn und Söhne in Hanau a/M., ob das fragliche Manuscript irgendwo publicirt worden sei, blieben unbeantwortet.

Schwingungen, so hört man mit nur etwas geringerer Intensität den Summationston 10 sehr deutlich mitklingen; man hört dann den Accord (C-dur) 4:6:10. Den Differenzton dieses Verhältnisses kann man nur dann beobachten, wenn man das Ohr leicht auf die Oberplatte des Apparats, gelinde drückend, auflegt. Hier ist es der Fall, dass der Differenzton dem Summationston an Intensität ganz gewaltig nachsteht. Wie ist nun dieser Summationston, d. h. seine Entstehung, physikalisch zu erklären? Einfach so: Summationstöne können nur bei solchen Tonverhältnissen entstehen, deren Primärtöne von zahlreichen Obertönen begleitet sind. Dies ist bei meinem Obertöneapparat ganz besonders der Fall, und namentlich treten die ungeradzahligten Obertöne jedes einzelnen Klanges bedeutend hervor gegen die geradzahligten. Lässt man nun den Ton (Klang)  $4=c_0=128$  Schwingungen allein erklingen, so hört auch ein weniger geübter Beobachter den 5. Oberton dieses Klanges  $e_2 = 5 \cdot 128 = 640$  Schwingungen ganz deutlich mitklingen. Ebenso deutlich vernimmt man den 5. Oberton des zweiten Primärtones  $= h_2 \frac{1}{2} = 5 \cdot 192 = 960$  Schwingungen, wenn man jenen Primärton allein erklingen lässt. Diese Obertöne erklingen so kräftig, dass von diesen ein sehr stark klingender Differenzton, nämlich  $960-640=320=e_1$  resultirt, wenn die Primärtöne gleichzeitig erklingen.“

Während demnach Appunn die Helmholtz'sche Erklärung der Summationstöne gänzlich verwirft, äussert sich Hr. Dr. Rud. König in seiner umfassenden und gehaltvollen Arbeit über den Zusammenklang zweier Töne<sup>1)</sup> auf p. 220 folgendermaassen:

„Aus den hier angegebenen Beobachtungen geht also hervor, dass Differenztöne und Summationstöne auch beim Zusammenklange einfacher und durch gesonderte Tonquellen erzeugter Töne, wenn dieselben eine sehr grosse Intensität besitzen, nachgewiesen werden können, dass sie

1) Pogg. Ann. CLVII. p. 177—237.

aber ausserordentlich viel schwächer sind, als die Stosstöne, so dass beim Zusammenklänge zweier Klänge mit einigermaassen starken Obertönen aller Wahrscheinlichkeit nach in den meisten Fällen die hörbaren Töne, deren Schwingungszahlen gleich der Summe der primären Töne sind, Stosstöne der Obertöne und nicht Summationstöne der primären Töne (im Helmholtz'schen Sinne) sein dürften.“<sup>1)</sup>

Schon vorher, auf p. 217, gibt Hr. König das Beispiel: „Zwei Klänge im Intervalle der Quinte enthalten die beiden Reihen Töne:

2,    4,    6,    8,    10,  
3,    6,    9,    12,    15,

und die 5. Töne beider Klänge (10 und 15) geben einen Stosston  $m = m' = 5$ , welcher gleich ist der Summe  $2 + 3$  der Grundtöne.“

Auch äussert Hr. König auf p. 218: „Es könnte vielleicht auffallend erscheinen, dass man gerade diejenigen Stosstöne von Obertönen zweier Klänge besonders bemerkt haben sollte, deren Schwingungszahl gleich der Summe der beiden Grundtöne war, während doch noch viele andere Obertöne ebenfalls ihre Stosstöne müssten hören lassen; dagegen ist aber zu bemerken, dass die Anzahl dieser Töne, welche hörbar werden können, durchaus nicht so

---

1) Hr. König fügt hinzu: „Diese Combinationstöne werden ebenso wenig durch Resonatoren verstärkt, als die oben beschriebenen Stosstöne.“ — In Appunn's Manuscript heisst es hingegen: „Der durch die Primärtöne  $c_0 = 128$  und  $g_0 = 192$  Doppelschwingungen erzeugte Differenzton  $c-1 = 64$  Doppelschwingungen lässt sich mittelst des entsprechenden Resonators bedeutend verstärken, folglich ist derselbe eine objective Klangerscheinung.“ Und an einer andern Stelle: „Bei dem Accord  $c_0 : e_0 : g_0 = 4 : 5 : 6$  sind die Summationstöne sehr deutlich hörbar und werden durch die entsprechenden Resonatoren sehr bedeutend verstärkt.“ — Diese letzteren Bemerkungen halte ich nach den von mir mit einem Appunn'schen Obertöneapparat und mit Appunn'schen Resonatoren seit Jahren gemachten Beobachtungen für vollkommen zutreffend.

gross ist, als man wohl vor einer genauen Prüfung anzunehmen geneigt sein möchte. So können die Obertöne eines Quintenintervalles bis zu dem 5. hin untereinander, ausser dem Tone 5, keinen Stosston mehr hören lassen, der höher als die Grundtöne, welcher nicht mit einem der Obertöne beider Klänge zusammenfiel.“

Der Umstand nun, dass sowohl Appunn als König bezüglich der Erklärung solcher Summationstöne, welche man beim Zusammenklingen zweier an Obertönen reichen Primärtöne wahrnimmt, sich lediglich auf specielle Beispiele beschränken, hat mich veranlasst, allgemein zu untersuchen, auf welche Weise sich ein Summationston als Differenzton oder Stosston aus Obertönen der Primärtöne erklären lässt. Weil das Ergebniss meiner Rechnung bei ferneren Untersuchungen über den berührten Gegenstand gute Dienste leisten kann, so erlaube ich mir, dasselbe in Kürze hier darzulegen.

§. 1. Die Summationstöne als **Differenztöne** aus Obertönen der Primärtöne.

Einer der zwei Primärtöne entstehe durch  $a$ , der andere durch  $b$  Doppelschwingungen in der Secunde; dann entspricht einem beliebigen Oberton des ersten Primärtones die Schwingungszahl  $ax$ , einem solchen des zweiten Primärtones die Schwingungszahl  $by$ . Sollen diese Obertöne als Differenzton den Summationston der Primärtöne erzeugen, so muss die Gleichung bestehen:

$$ax - by = \pm (a + b), \quad \text{oder} \quad a(x \mp 1) = b(y \pm 1).$$

Hieraus folgt sofort:

$$\frac{x \mp 1}{y \pm 1} = \frac{b}{a} = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\beta p}{\alpha p},$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  relative Primzahlen bedeuten mögen und  $p$  eine beliebige ganze positive Zahl. Schliesslich wird:

$$\left. \begin{aligned} x &= \beta p \pm 1 \\ y &= \alpha p \mp 1 \end{aligned} \right\}; \quad p = 1, 2, 3, \dots$$

Dass diese Werthe die ursprüngliche Gleichung zu einer identischen machen, erkennt man sofort, wenn man bedenkt, dass die Relation  $b : a = \beta : \alpha$  mit  $a\beta = b\alpha$  gleichbedeutend ist.

Handelt es sich speciell um das Intervall der Quinte,  $\alpha : \beta = 2 : 3$ , so wird:

$$\begin{aligned} 2x - 3y &= \pm(2 + 3) \\ x &= 3p \pm 1 \\ y &= 2p \mp 1 \end{aligned} \Bigg\}; \quad p = 1, 2, 3, \dots;$$

und dieses Resultat führt zu folgenden Tabellen:

$x$	$y$	$2x - 3y = 5$	$y$	$x$	$3y - 2x = 5$
4	1	8 - 3	3	2	9 - 4
7	3	14 - 9	5	5	15 - 10
10	5	20 - 15	7	8	21 - 16
13	7	26 - 21	9	11	27 - 22
:	:	:	:	:	:

Aus zwei Obertönen  $ax$  und  $ay$  des ersten der Primärtöne  $a, b$  geht als Differenzton der Ton  $a + b$  hervor, wenn:

$$a(x - y) = a + b; \quad x - y = 1 + \frac{b}{a}.$$

Dieser Fall, in welchem der Summationston  $a + b$  zu den Obertönen des Primärtons  $a$  gehört, kann nur dann vorliegen, wenn  $b$  ein ganzes Vielfache von  $a$ , mithin der zweite Primärton ein Oberton des ersten ist.

## §. 2. Die Summationstöne als **Stosstöne** aus Obertönen der Primärtöne.

Haben zwei Primärtöne  $n$  und  $n'$  Doppelschwingungen und ist  $hn < n' < (h + 1)n$ , wobei  $h$  eine ganze Zahl bedeutet, so bilden sich nach Hrn. König zwei Arten von Stößen, deren Zahlen ausgedrückt sind durch:

$$\begin{aligned} m &= n' - hn \text{ (untere Stösse),} \\ m' &= (h + 1)n - n' \text{ (obere Stösse),} \end{aligned}$$



so dass die Relation  $m + m' = n$  besteht. — Sowohl die unteren, als die oberen Stösse gehen bei genügender Zahl und bei hinreichender Intensität der Primärtöne in Stosstöne über.

Die folgende Uebersicht lehrt, wie aus den Ober-tönen  $ax$  und  $by$  der Primärtöne  $a, b$  Stosstöne entspringen können, welche mit dem Summationstone  $a + b$  zusammenfallen. Unter der Annahme, dass:

$$\text{I. } byh < ax < by(h + 1),$$

ergeben sich die Resultate:

$$\begin{aligned} 1) \quad m &= ax - byh = a + b, \\ \left. \begin{aligned} x &= \beta p + 1 \\ y &= \frac{\alpha p - 1}{h} \end{aligned} \right\}; \quad (\alpha + \beta)h + \beta < \alpha \beta p. \\ \\ 2) \quad m' &= by(h + 1) - ax = b + a, \\ \left. \begin{aligned} y &= \frac{\alpha p + 1}{h + 1} \\ x &= \beta p - 1 \end{aligned} \right\}; \quad (\beta + \alpha)h + \alpha < \beta \alpha p. \end{aligned}$$

Die den Auflösungsresultaten beige-fügten Bedingungen erhält man durch Substitution der für  $x$  und  $y$  angegebenen Werthe in die vorausgesetzte Ungleichung. Vertauscht man gegenseitig  $x$  und  $y$ , ferner  $a$  und  $b$ , so entsteht der Fall:

$$\text{II. } axh < by < ax(h + 1),$$

$$\begin{aligned} 1) \quad m &= by - axh = b + a, \\ \left. \begin{aligned} y &= \alpha p + 1 \\ x &= \frac{\beta p - 1}{h} \end{aligned} \right\}; \quad (\beta + \alpha)h + \alpha < \beta \alpha p. \\ \\ 2) \quad m' &= ax(h + 1) - by = a + b, \\ \left. \begin{aligned} x &= \frac{\beta p + 1}{h + 1} \\ y &= \alpha p - 1 \end{aligned} \right\}; \quad (\alpha + \beta)h + \beta < \alpha \beta p. \end{aligned}$$

Für das Intervall der Quinte,  $\alpha : \beta = 2 : 3$ , wird speciell:

$$\text{I. } 3yh < 2x < 3y(h+1),$$

$$\begin{aligned} 1) \quad m &= 2x - 3yh = 5, \\ x &= 3p + 1 \\ y &= \frac{2p-1}{h} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} m \\ x \\ y \end{aligned}} \right\}; \quad 5h + 3 < 6p.$$

Weil der Zähler des der ganzen Zahl  $y$  gleichen Bruches ungerade ist, so kann man  $h = 1, 3, 5, \dots$  setzen und erhält:

$h$	$p$	$x$	$y$
1	2, 3, 4, ..	7, 10, 13, ..	3, 5, 7, ..
3	5, 8, 11, ..	16, 25, 34, ..	3, 5, 7, ..
5	8, 13, 18, ..	25, 40, 55, ..	3, 5, 7, ..
:	:	:	:

$$\begin{aligned} 2) \quad m' &= 3y(h+1) - 2x = 5, \\ y &= \frac{2p+1}{h+1} \\ x &= 3p-1 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} m' \\ y \\ x \end{aligned}} \right\}; \quad 5h + 2 < 6p.$$

Hier kann man  $h = 2, 4, 6, \dots$  setzen und erhält:

$h$	$p$	$y$	$x$
2	4, 7, 10, ..	3, 5, 7, ..	11, 20, 29, ..
4	7, 12, 17, ..	3, 5, 7, ..	20, 35, 50, ..
6	10, 17, 24, ..	3, 5, 7, ..	29, 50, 71, ..
:	:	:	:

$$\text{II. } 2xh < 3y < 2x(h+1).$$

$$\begin{aligned} 1) \quad m &= 3y - 2xh = 5, \\ y &= 2p + 1 \\ x &= \frac{3p-1}{h} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} m \\ y \\ x \end{aligned}} \right\}; \quad 5h + 2 < 6p.$$

$h$	$p$	$y$	$x$
1	2, 3, 4, ..	5, 7, 9, ..	5, 8, 11, ..
2	3, 5, 7, ..	7, 11, 15, ..	4, 7, 10, ..
4	7, 11, 15, ..	15, 23, 31, ..	5, 8, 11, ..
:	:	:	:

$$2) \quad m' = 2x(h+1) - 3y = 5,$$

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{3p+1}{h+1} \\ y &= 2p-1 \end{aligned} \right\}; \quad 5h+3 < 6p.$$

$h$	$p$	$x$	$y$
1	3, 5, 7, ..	5, 8, 11, ..	5, 9, 13, ..
3	5, 9, 13, ..	4, 7, 10, ..	9, 17, 25, ..
4	8, 13, 18, ..	5, 8, 11, ..	15, 25, 35, ..
.	.	.	.

Sämmtliche für das gewählte Intervall berechneten Resultate lassen sich auf folgende Weise übersichtlich zusammenstellen:

$2x$	$3y$	$m = 5$	$2x$	$3y$	$m' = 5$
14	9	14 — 9.1	22	9	9.3 — 22
20	15	20 — 15.1	40	15	15.3 — 40
26	21	26 — 21.1	58	21	21.3 — 58
.	.	.	.	.	.
32	9	32 — 9.3	40	9	9.5 — 40
50	15	50 — 15.3	70	15	15.5 — 70
68	21	68 — 21.3	100	21	21.5 — 100
.	.	.	.	.	.
50	9	50 — 9.5	58	9	9.7 — 58
80	15	80 — 15.5	100	15	15.7 — 100
110	21	110 — 21.5	142	21	21.7 — 142
.	.	.	.	.	.
10	15	15 — 10.1	10	15	10.2 — 15
16	21	21 — 16.1	16	27	16.2 — 27
22	27	27 — 22.1	22	39	22.2 — 39
.	.	.	.	.	.
8	21	21 — 8.2	8	27	8.4 — 27
14	33	33 — 14.2	14	51	14.4 — 51
20	45	45 — 20.2	20	75	20.4 — 75
.	.	.	.	.	.
10	45	45 — 10.4	10	45	10.5 — 45
16	69	69 — 16.4	16	75	16.5 — 75
22	93	93 — 22.4	22	105	22.5 — 105
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.

Wieviele und welche dieser mathematisch möglichen Fälle physikalisch in Betracht kommen, hängt selbstverständlich von der Natur der Primärklänge ab.

Zum Schlusse erkläre ich mich gern bereit, den Herren Physikern, welche es wünschen sollten, die in meinem Besitze befindliche Abschrift des Appunn'schen Manuscriptes zur Einsicht zu schicken; dasselbe enthält insbesondere auch eine Reihe interessanter Erörterungen über die Ursachen des verschiedenen Wohlklanges der Accorde in verschieden hohen Tonlagen.

Karlsruhe, 24. Mai 1878.

---

#### Nachschrift.

1. Hr. Appun schrieb mir unterdessen: „Sie erhalten nächstens ein neues Manuscript, worin die Entstehung der sogenannten Summationstöne erläutert und bewiesen wird, dass diese sogenannten Summationstöne (im Helmholtz'schen Sinne) nichts anderes sind, als Differenztöne höherer Ordnung. Meine frühere Theorie hierüber ist unrichtig.“

2) Hr. König gelangt auf p. 234 und 235 seiner Abhandlung zu dem Resultate, dass die Intensität eines Tones nicht nur von der Schwingungsweite, sondern auch von der Schwingungszahl abhängt: Tiefe Töne müssen weit grössere Schwingungsweiten haben als hohe, wenn sie diesen letzteren an Intensität gleich kommen sollen. — In dieser Form kann der Satz jedoch unmöglich richtig sein; denn unter Voraussetzung constanter Amplitude wird die Intensität eines Tones bei zunehmender Schwingungszahl nicht fortgesetzt wachsen, sondern mit einer gewissen Höhe ihr Maximum erreichen, da es nicht nur eine untere, sondern auch eine obere Grenze der Hörbarkeit gibt. Die Schwingungszahl der Maximalintensität wird von der Grösse der Schwingungsweite und der individuellen Beschaffenheit des Gehörorgans abhängen.

---

VII. *Ueber die Fraunhofer'schen Ringe, die Quetelet'schen Streifen und verwandte Erscheinungen; von Dr. Karl Exner.*

(Aus dem LXXVI. Bande der Wiener Berichte, Oct.-Heft 1877 im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.)

Ich habe in zwei früheren Abhandlungen auf die Verwandtschaft der Entstehungsweise der Quetelet'schen Streifen mit derjenigen der Fraunhofer'schen Ringe hingewiesen. Die Theorie der letzteren scheint mir noch einiger Aufklärungen zu bedürfen, welche gegeben werden sollen; zu derjenigen der ersteren sind in jüngster Zeit mehrere Abhandlungen von Hrn. Prof. Lommel in Erlangen erschienen, welche mich veranlassen, zu den von mir über diesen Gegenstand schon vorgebrachten Bemerkungen noch einiges hinzuzufügen. Die Fraunhofer'schen Ringe werden durch ein Beugungsgitter erhalten, welches aus sehr vielen, unregelmässig vertheilten, kreisrunden opaken Scheibchen besteht; sie entstehen auch durch räumlich vertheilte opake Körperchen, deren Projectionen auf eine zu den directen Lichtstrahlen senkrechte Ebene gleiche Kreise sind. Die Erscheinung besteht bei Anwendung homogenen Lichtes in einem, das Bild der Lichtquelle umgebenden kreisrunden, hellen Raume (Aureole), auf welchen einige concentrische helle Ringe folgen; sie unterscheidet sich in nichts von der durch eine kreisrunde Oeffnung vom Durchmesser eines der Scheibchen hervorgebrachten Beugungserscheinung. Würden die Schirmchen oder die Projectionen der Körperchen nicht kreisrund, doch sämmtlich gleich und gleichliegend sein, so würde man ebenfalls die Beugungserscheinung einer Oeffnung von der Gestalt, Grösse und Lage eines der Schirmchen erhalten. Wenn die Schirmchen oder Partikelchen nicht gleich und nicht kreisrund sind, jedoch durch Lage und Gestalt die Bedingung erfüllen, sich in zwei Gruppen theilen zu lassen, welche durch Translation zur Deckung

gebracht werden können, so bringen sie die Erscheinung der Quetelet'schen Streifen hervor. Hierbei ist nicht nöthig, dass die Partikelchen einer Gruppe sich in einer Ebene befinden. Die Ringe behauchter Platten nimmt man wahr, wenn man durch eine behauchte Glasplatte nach einem Lichtpunkte blickt. Sie werden für identisch gehalten mit den Fraunhofer'schen Ringen. Gleichwohl besteht ein Unterschied zwischen beiden Erscheinungen, welcher sich beim Vergleiche derselben darin ausdrückt, dass die Fraunhofer'schen Ringe innen einen hellen Raum zeigen, die Ringe behauchter Platten aber einen dunklen Raum. Die lebhaftere Erscheinung der von Wöhler beobachteten Ringe, ich will sie kurz Wöhler'sche Ringe nennen, welche Lichtpunkte, z. B. Kerzenflammen, umgeben, nimmt man wahr, wenn man sich in geringem Grade einer nach Osmiumsäure riechenden Luft ausgesetzt hat. Die von Meyer eingehender gemessenen Ringe, ich will sie Meyer'sche Ringe nennen, sind lichtschwache Ringe, welche das freie, gesunde Auge um eine Kerzenflamme oder eine andere, hinreichend kleine und kräftige Lichtquelle wahrnimmt.

Die Fraunhofer'schen Ringe wurden schon von Hube und Jordan als Beugungserscheinung behandelt. Fraunhofer überzeugte sich durch Versuche, dass die Radien der Ringe mit denjenigen einer kreisrunden Beugungsöffnung vom Durchmesser eines der Schirmchen übereinstimmen. Er unterschied zwischen der nach ihm benannten Erscheinung und den Ringen behauchter Platten, indem er sagt: „Da die Dunstkügelchen in diesem Falle sich sehr nahe liegen, so spielt auch die gegenseitige Einwirkung der gekreuzten Strahlen hier eine Rolle.“ Es geht jedoch aus der später von Verdet entwickelten Theorie hervor, dass dies nicht die Ursache der Verschiedenheit beider Erscheinungen sein kann. Babinet<sup>1)</sup> sprach das nach ihm benannte Princip aus, welches später

---

1) C. R. IV. p. 638 und 758.

zur vollständigen Behandlung der Erscheinung der Fraunhofer'schen Ringe führte. Verdet<sup>1)</sup> fand durch Rechnung: Die durch  $n$ -Körperchen hervorgebrachte Erscheinung unterscheidet sich von derjenigen einer kreisrunden Oeffnung vom Durchmesser eines der Körperchen nur durch eine  $n$ -mal grössere Intensität.

Hieraus ergaben sich folgende numerische Werthe ( $\varphi$  Beugungswinkel,  $r$  Halbmesser des Partikelchens):

Maximum der Intensität. Helle Ringe.	Minimum der Intensität. Dunkle Ringe.
$\sin \varphi = \frac{\lambda}{r} \cdot 0,000$	$\sin \varphi = \frac{\lambda}{r} \cdot 0,610$
.0,819	.1,116
.1,333	.1,619
.1,847	.2,120
.2,361	.2,621

Verdet's Ableitung beruht auf der stillschweigenden Voraussetzung der Richtigkeit des folgenden Satzes: Wenn eine sehr grosse Zahl  $n$  Wellenzüge interferiren, welche mit Ausnahme der Phase völlig gleich sind, und wenn die Phasendifferenzen durch den Zufall bestimmt sind, so ist das Resultat der Interferenz ein Wellenzug, dessen Intensität das  $n$ -fache der Intensität der Componenten beträgt. — Dieser Satz ist offenbar nicht richtig. Er ist gleichbedeutend mit dem folgenden Satze: Wenn eine sehr grosse Zahl  $n$  Kräfte von der Grösse 1 in einer Ebene an einem Punkte wirken, und wenn die Richtungen der Kräfte durch den Zufall bestimmt sind, so ist die Grösse der Resultirenden  $= \sqrt{n}$ . Es ist aber einleuchtend, dass, da durch die Bedingungen der Aufgabe der Zusammensetzung der Kräfte keine Richtung vor einer anderen irgend ausgezeichnet ist, bei der Zusammensetzung selbst die Richtung der Resultirenden sich keiner Gränze nähern kann, d. h.

1) Ann. de chim. et phys. (3). XXXIV.

dass die Richtung der Resultirenden ebenfalls durch den Zufall bestimmt ist. Hieraus folgt das Gleiche für die Grösse der Resultirenden. Wäre dieselbe eine Function von  $n, f(n)$ , so müsste dasselbe, wenn man die Kräfte durch den Zufall in zwei gleiche Gruppen theilte, für jede Gruppe gelten, und müsste die Resultirende einer Gruppe  $f\left(\frac{n}{2}\right)$  sein. Da nun der Winkel zwischen den beiden Kräften  $f\left(\frac{n}{2}\right)$  vom Zufalle abhängig wäre, so würde auch die schliessliche Resultirende nicht  $f(n)$  sein, sondern einen durch den Zufall bestimmten Werth zwischen 0 und  $2 \cdot f\left(\frac{n}{2}\right)$  erhalten. Die Grösse der Resultirenden ist also durch den Zufall bestimmt und liegt zwischen 0 und  $n$ . Verdet's Ableitung ist also nicht correct. Sie leidet an einer nicht gerechtfertigten Vernachlässigung einer unendlichen Reihe. Indessen wird hiedurch das Resultat Verdet's, soweit es sich auf die Lage der Ringe bezieht, nicht alterirt. Die Intensität des Phänomens jedoch ist in jedem seiner Punkte durch den Zufall bestimmt und nicht berechenbar. Es muss offenbar eine Aufeinanderfolge sehr wenig ausgedehnter heller und dunkler Stellen stattfinden, welche wegen ihrer Kleinheit nicht gesondert wahrgenommen werden. Versteht man nun unter der Intensität des Phänomens in einem seiner Punkte die mittlere Intensität in der Nähe desselben, so ist gegen Verdet's Satz nichts einzuwenden. Indem ich ein Gitter einiger tausend sehr feiner Nadelstiche vor das Objectiv des Fernrohrs brachte, nahm ich Fraunhofer'sche Ringe wahr, welche wegen der Feinheit der Stiche sich so erweiterten, dass die Aureole allein das Gesichtsfeld zu füllen vermochte. Brachte ich ein rothes Glas vor das Auge, so erschien die Aureole nicht gleichmässig erhellt, sondern zusammengesetzt aus überaus zahlreichen, durch dunkle Zwischenräume getrennten, hellen Pünktchen.

Die complicirte Formel, durch welche nach Verdet's



Resultat die Lage der Ringe gegeben ist, kann durch die folgende einfachere empirische Formel ersetzt werden:

$$\sin \varphi = \frac{(k + 0,22) \lambda}{2r},$$

welche den Beugungswinkel für den  $k$ ten dunklen Ring mit einiger Genauigkeit gibt. Man erhält nämlich aus dieser Formel für die ersten dunklen Ringe die Radien:

$$\sin \varphi = \frac{\lambda}{r} .0,61 \quad .1,11 \quad .1,61 \quad .2,11 \quad .2,61,$$

welche mit den obigen Werthen angenähert übereinstimmen. Es geht aus derselben auch hervor, dass die Breite der Ringe wenig abweicht von der Breite der Streifen, welche eine Spaltöffnung von der Breite des Durchmessers eines der opaken Scheibchen gibt.

Die angestellten Messungen Fraunhofer'scher Ringe gegen die Formel Verdet's zu halten, ist aus zwei Gründen schwierig. Es wurde meist unterlassen, die Durchmesser der Körperchen zu messen, oder nicht homogenes Licht verwendet. Indessen hat Fraunhofer die Durchmesser seiner Körperchen gemessen,  $2r = 0,027$  Par. Zoll, und, wenn er auch weisses Licht benutzte, so kann man doch, mit Hülfe der Bemerkung Verdet's, dass die von Fraunhofer gemessenen Maxima des rothen Lichtes ungefähr den Werthen der Minima des homogenen Lichtes von der mittleren Wellenlänge  $0,00055$  mm entsprechen müssen, benutzen, um einen Vergleich herzustellen. Fraunhofer fand als Halbmesser des rothen Saumes des mittleren hellen Raumes und der beiden nächsten rothen Ringe:  $3' 15''$ ,  $5' 18''$ ,  $8' 41''$ . Die Formel Verdet's aber gibt für  $\lambda = 0,00055$  mm,  $r = 0,0135$  Par. Zoll, als Beugungswinkel der drei ersten Minima:  $3' 9''$ ,  $5' 45''$ ,  $8' 21''$ , in hinreichender Uebereinstimmung mit den von Fraunhofer experimentell bestimmten Werthen. Ich stelle diesen Vergleich an, weil dies bisher versäumt worden ist. Verdet's Vergleich bezieht sich auf die Verhältnisse der Radien, nicht auf ihre absoluten Werthe.

Das Princip von Babinet spricht für Fraunhofer-

sche Beugungserscheinungen den folgenden Satz aus: Ein undurchsichtiges Schirmchen oder eine Gruppe solcher Schirmchen bringt dieselbe Beugungserscheinung hervor, welche eine gleichgestaltete Beugungsöffnung oder eine Gruppe solcher Oeffnungen hervorbringen würde; doch unterscheiden sich die Schwingungen, durch welche die beiden Phänomene hervorgebracht werden, der Phase nach um 180 Grade.

Dieses Princip führte Verdet zu einer genügenden Erklärung der Erscheinung der Fraunhofer'schen Ringe; es ist auch unentbehrlich bei der Erklärung der Quetelet'schen Streifen. Ich fand mich daher veranlasst, einige Versuche zur experimentellen Bestätigung des Princip's anzustellen.

Es ist nicht ohne weiteres ausführbar, das Phänomen eines irgend gestalteten Schirmchens zu erzeugen. Dasselbe gibt, vor das Objectiv des Fernrohrs gebracht, kein Phänomen. Das Resultat wird nicht gebessert, wenn man das Bild der Lichtquelle im Brennpunkte des Fernrohrs durch ein daselbst angebrachtes Schirmchen auffängt, um das Auge vor dem Eindringen der directen Lichtstrahlen zu schützen. Die Ursache des Misslingens muss in diffusen Lichtstrahlen gesucht werden, in deren Helligkeit lichtschwache Beugungserscheinungen verschwinden. Um die Phänomene opaker Schirmchen gleichwohl zu erzeugen, wandte ich eine Methode an, welche sich als ausreichend erwies. Die opaken Körperchen wurden in grössere Beugungsöffnungen gesetzt. Eine einfache Ueberlegung lehrt, dass man dann beide Phänomene, das der Oeffnung und das des Körperchens, gleichzeitig erhält, dass dieselben sich modificiren, wo sie übereinander fallen, jedoch ungestört erscheinen an Stellen, an welchen die Intensität des einen Phänomens diejenige des anderen bei weitem übertrifft. Es ist nun leicht, für ein Schirmchen von gegebener Gestalt eine Oeffnung zu finden, welche das Phänomen des Schirmchens zu einem genügenden Theile seiner Ausdehnung wahrnehmen lässt.

Um den ersten Theil des Principis von Babinet zu prüfen, nach welchem opake Schirmchen dasselbe Phänomen geben sollen, wie gleichgestaltete Oeffnungen, wurden Beugungsgitter, deren eines in Taf. III Fig. 1 abgebildet ist, benutzt. Sie bestehen aus einer Beugungsöffnung, oder einer Gruppe solcher, und einem gleichen und gleichgestalteten opaken Schirmchen, oder einer Gruppe solcher, in einer geeigneten Oeffnung. Verdeckt man die Oeffnung oben des in Taf. III Fig. 1 abgebildeten Gitters, so zeigt sich das bekannte Phänomen, Taf. III Fig. 2, welches aus Ringen und Streifen besteht. Stellt man das Fadenkreuz etwa bei  $a$  ein und verdeckt die Oeffnung unten statt der Oeffnung oben, so erhält man das Phänomen Taf. III Fig. 3, welches sich von dem vorhergehenden nur längs der Linien  $p$ ,  $q$  unterscheidet, auf welche sich das Phänomen der grossen parallelogrammförmigen Oeffnung beschränkt, in welcher die beiden Körperchen angebracht sind. Die Einstellung des Fadenkreuzes erscheint ungeändert. Ähnliche Resultate gab eine Reihe anderer, nach demselben Principe angefertigter Gitter.

Um den zweiten Theil des Principis von Babinet zu prüfen, nach welchem die Schwingungen, durch welche die Erscheinungen opaker Schirmchen und gleicher Oeffnungen hervorgebracht werden, sich der Phase nach um  $180^\circ$  unterscheiden, wurde der Versuch gemacht, die beiden Phänomene sich durch Interferenz auslöschen zu lassen. Das Phänomen zweier gleicher und gleichliegender Oeffnungen unterscheidet sich bekanntlich von demjenigen einer derselben durch ein System dunkler, senkrecht zur Verbindungslinie der Oeffnungen verlaufender Streifen; hierbei liegt das Bild der Lichtquelle immer in der Mitte zwischen zwei dunklen Streifen dieser Art. Setzt man nun an Stelle einer der beiden Oeffnungen ein gleichgestaltetes opakes Schirmchen, so muss nach dem zweiten Theile des Principis von Babinet jenes System dunkler Streifen sich in ein der Lage nach complementäres System verwandeln, und insbesondere muss einer der dunklen Streifen durch

das Bild der Lichtquelle gehen. Dies fand in der That statt bei Versuchen, welche mit einer Reihe von Gittern angestellt wurden. So gab, um ein einfaches Beispiel zu wählen, das in Taf. III Fig. 4 abgebildete Gitter die Erscheinung Fig. 5. Längs den Streifen  $p, q$  ist das Phänomen der Oeffnung und des Schirmchens gestört durch das der parallelogrammförmigen Oeffnung, in welcher sich das Schirmchen befindet. Die übrigen Theile der Erscheinung müssen mit der in Taf. III Fig. 2 dargestellten Erscheinung verglichen werden, welche durch zwei Oeffnungen hervorgebracht wird. Die Ringe stimmen in beiden Figuren überein. Die Streifen haben eine complementäre Lage. Die Linie von der Wegdifferenz  $= 0$  fällt in Taf. III Fig. 2 mit einem hellen Streifen  $r$ , in Taf. III Fig. 5 mit einem dunklen  $s$  zusammen. Dies beweist, dass die Phänomene der Oeffnung und des Schirmchens sich der Phase nach um  $180^\circ$  unterscheiden. Dasselbe Resultat gaben die übrigen Gitter, deren eines noch in Taf. III Fig. 6 abgebildet ist. Man erhält in diesem Falle das Phänomen zweier dreieckiger Oeffnungen mit complementärer Lage der Streifen zweiter Ordnung.

Die Ringe behauchter Platten unterscheiden sich von dem Phänomene der Fraunhofer'schen Ringe durch den oben besprochenen dunklen Raum. Dass das Phänomen gleichwohl auf Beugung beruhe, hat schon Dove nachgewiesen.<sup>1)</sup>

Da ferner die Annahme annähernd gleicher Grösse der Wassertüpfchen zur Erklärung nicht ausreicht, so bleibt noch übrig, anzunehmen, dass auch die Vertheilung derselben eine annähernd regelmässige sei. Diese Annahme wird gerechtfertigt durch den Anblick, welchen eine behauchte Glasplatte unter dem Mikroskop darbietet. Die Anordnung der Tüpfchen erscheint nicht minder regelmässig als ihre Gestalt. Man wird also zur Annahme gedrängt, das in Rede stehende Phänomen schliesse sich

---

1) Pogg. Ann. XXVI., p. 311. LXXI., p. 115.

demjenigen Beugungsphänomen an, welches hervorgebracht wird durch sehr viele gleiche, kreisrunde Oeffnungen oder Scheibchen, welche so angeordnet sind, dass je drei benachbarte ein gleichseitiges Dreieck bilden. Es ist leicht, auf elementarem Wege eine Vorstellung von dem so erzeugten Phänomen zu gewinnen. Aus dem Grundphänomen einer einzigen Oeffnung erhält man dasjenige einer Reihe von Oeffnungen, wenn man vom Grundphänomene nur ein System äquidistanter gerader Linien übrig lässt, senkrecht zur Richtung der Reihe, wobei die Lichtquelle auf einer solchen Geraden liegt. Die Entfernung der Geraden ist  $\varphi = \frac{\lambda}{e}$ , wo  $e$  die Entfernung der Mittelpunkte zweier benachbarten Scheibchen des Gitters bedeutet. Betrachtet man das ganze Gitter als eine Reihe solcher Reihen, so hat man im letztgedachten Phänomene noch alle Theile wegzulassen, welche nicht auf einem zweiten, eben solchen Systeme gerader Linien liegen, welches mit dem ersten Systeme einen Winkel von 60 Graden bildet. Man behält also für homogenes Licht ein System ebenfalls nach gleichseitigen Dreiecken angeordneter heller Punkte, welche nur längs den dunklen Ringen des Grundphänomens nicht zur Erscheinung kommen. Man kann sich nun leicht das Phänomen für weisses Licht construiren. Taf. III Fig. 7 stellt dasselbe dar, soweit es noch auf der Aureole des Grundphänomens liegt. Der Lichtpunkt ist umgeben von einem dunklen Raume. Auf diesen folgen zunächst sechs Spectra, sodann die übrigen. Vergleicht man dieses Phänomen mit demjenigen der Farben behauchter Platten, so findet sich zwar ebenfalls keine Congruenz, doch findet eine Uebereinstimmung statt bezüglich des dunklen Raumes, welcher das Bild der Lichtquelle umgibt, d. h. eine Uebereinstimmung eben dort, wo dieselbe früher fehlte. Man könnte nunmehr glauben, dass die Farben behauchter Platten ein zusammengesetztes Phänomen seien, dass die äusseren Theile dieses Phänomens Fraunhofer'sche Ringe sind, die inneren Theile (der dunkle Raum) dem

oben beschriebenen Dreiecksgitterphänomene angehören. Dies erscheint aus inneren Gründen nicht unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass bei völlig regelmässiger Anordnung der Wassertüpfchen das Gitterphänomen, bei völlig unregelmässiger das Fraunhofer'sche Ringphänomen erhalten würde, dass in Wirklichkeit die Anordnung der Wassertüpfchen weder völlig regelmässig noch unregelmässig ist, dass ein Fehler in der Regelmässigkeit des Gitters einen Fehler in der Wegdifferenz erzeugt, welcher dem Beugungswinkel proportional ist, so dass recht wohl dasselbe Gitter bezüglich der centralen Theile des Phänomens als ein regelmässiges, bezüglich der peripheren als ein unregelmässiges wirken kann. Dies findet nun in der That statt, wie ich mich durch Versuche überzeugte. Es wurden mehrere Gitter angefertigt aus gleich grossen, kreisrunden Oeffnungen. Bei allen Gittern kamen gleich viel Oeffnungen auf die Flächeneinheit, doch war die Regelmässigkeit der Anordnung der Oeffnungen bei den verschiedenen Gittern eine verschiedene. Die Oeffnungen des ersten Gitters waren genau nach gleichseitigen Dreiecken geordnet. Dasselbe zeigte das oben beschriebene Phänomen. Das zweite Gitter, dessen Oeffnungen weniger sorgfältig angeordnet waren, zeigte innen die Spectra des Dreiecksgitters, während die äusseren Theile von elementaren Ringen gebildet wurden. Bei zunehmender Unregelmässigkeit der Anordnung ging das Dreiecksgitterphänomen von aussen nach innen in das Phänomen Fraunhofer'scher Ringe über. Ein Gitter, dessen Anordnung sich der Grenze der Regelmässigkeit näherte, wie dies bei den Wassertüpfchen stattfindet, zeigte genau das Phänomen der behauchten Platten, Fraunhofer'sche Ringe mit einem dunklen Raume in der Mitte, dem letzten Reste des Dreiecksgitterphänomens. Ich überzeugte mich durch Messung, dass dieser dunkle Raum der Grösse nach mit dem zwischen den ersten sechs Spectren des ersten Gitters enthaltenen Raume, und dass die Radien der Ringe mit denjenigen der Elementarringe übereinstimmten.

Das Phänomen der behauchten Platten ist also ein Phänomen Fraunhofer'scher Ringe, dessen Aureole infolge nicht völlig unregelmässiger Vertheilung der Wassertüpfchen sich zum Theile in einen dunklen Raum verwandelt hat.

Nach den oben angeführten Formeln hat man für den Fall, dass die Oeffnungen sich berühren, wie dies ungefähr bei den behauchten Platten zutrifft, für die Radien des dunklen Raumes und der Aureole des Elementarphänomens,  $\varphi$ ,  $\varphi'$ :

$$\varphi = \frac{\lambda}{e}, \quad \varphi' = 1,22 \frac{\lambda}{e}, \quad \text{also } \varphi : \varphi' = 5 : 6.$$

In der That bleibt bei behauchten Platten von der Aureole des Elementarphänomens ein schmaler Rand übrig. Dies fand auch statt bei einem Gitter, dessen Oeffnungen sich nahezu berührten.

Es ist nöthig, auf eine Bemerkung Dove's zurückzukommen, welche mit der eben entwickelten Theorie im Widerspruche steht:

„Bei dem Verschwinden des Wasserdampfes werden die Wassertüpfchen kleiner, ohne dass ihr Abstand sich ändert, wie man sich durch ein Mikroskop überzeugen kann. Der Ort, wo man durch ein Gitter eine bestimmte Farbe sieht, hängt nicht von der Grösse der Zwischenräume ab, auch nicht von der Breite der Furchen, sondern von der Summe beider. Da diese unverändert bleibt, so sieht man die Spectra an derselben Stelle verschwinden, an welcher sie sich bildeten.“

Ich habe oben nachzuweisen versucht, dass der Radius des dunklen Raumes des Phänomens der behauchten Platten von der Entfernung der Mittelpunkte zweier benachbarter Wassertüpfchen, hingegen die Radien der Ringe nur vom Durchmesser eines Wassertüpfchens abhängen. Wenn nun, wie Dove anführt, das Verschwinden der Wassertüpfchen durch Verkleinerung der Durchmesser derselben stattfände, so würde hierdurch jene Theorie wider-

legt sein, da dann nach jener Theorie dem Verschwinden der Ringe eine Vergrößerung ihrer Durchmesser vorausgehen müsste, was nicht der Fall ist. Diesen Widerspruch fand ich in einfacher Weise gelöst, als ich das Verschwinden einer zur Erzeugung der Ringe geeigneten Behauchung unter dem Mikroskope beobachtete. Die Wassertöpfchen verschwanden nicht durch Verkleinerung ihrer Durchmesser, sondern durch Verflachung.

Hr. H. Meyer<sup>1)</sup> machte die Ringe, von welchen jede Lichtflamme umgeben erscheint, zum Gegenstande einer Reihe von Messungen, widerlegte mehrere vor ihm aufgestellte Theorien, und gelangte zum Schlusse, dass das Phänomen durch Lichtbeugung im Auge entsteht. Doch gelang es ihm nicht, die lichtbeugenden Körperchen nachzuweisen. Das Phänomen ist lichtschwach und verschwommen. Es lässt eine, die Lichtquelle umgebende, roth gesäumte Aureole erkennen, auf welche nach einem dunklen Ringe noch ein blaugrüner und ein rother folgen. Manche Beobachter sehen innerhalb des ersten rothen Ringes an Stelle der Aureole einen blaugrünen Raum. Meyer fasst das Resultat seiner Messungen dahin zusammen, es betrage der dem Ende des inneren Roth zugehörige Radius  $2^{\circ}$ , der dem Ende des äusseren Roth zugehörige Radius  $5^{\circ}$ . Genauer lässt sich das Resultat seiner Messungen wie folgt darstellen:

Ende des Gelb d. Aureole:	$\alpha_1 = 1^{\circ} 15'$ ,	mittl. A. v. M.	$12'$
„ „ inneren Roth:	$\alpha_2 = 2^{\circ} 7'$ ,	„ „	$13'$
„ „ Blaugrün:	$\alpha_3 = 3^{\circ} 45'$ ,	„ „	$28'$
„ „ äusseren Roth:	$\alpha_4 = 4^{\circ} 48'$ ,	„ „	$14'$

Hr. Privatdocent Dr. Guido Goldschmiedt und ich haben auch einige Messungen vorgenommen mit Hülfe eines Apparates, welcher aus einem hölzernen Kreisnoniusmodell, zwei Stecknadeln und einem Diaphragma zusammengestellt war. Die Resultate sind:

---

1) Pogg. Ann. XCVI. p. 235.



## Erste Messung.

Rand der Kerzenflamme:  $\alpha = 18'$ Ende des inneren Roth:  $\alpha_2 = 1^\circ 30'$ „ „ Blaugrün:  $\alpha_3 = 4^\circ$ „ „ äusseren Roth:  $\alpha_4 = 4^\circ 42'$ .

## Zweite, dritte und vierte Messung.

 $\alpha = 18'$      $\alpha_2 = 1^\circ 48''$      $\alpha_3 = 4^\circ 6'$      $\alpha_4 = 4^\circ 45'$  $\alpha = 19'$      $\alpha_2 = 1^\circ 42'$      $\alpha_3 = 4^\circ$      $\alpha_4 = 4^\circ 32'$  $\alpha = 20'$      $\alpha_2 = 1^\circ 48'$      $\alpha_3 = 4^\circ 15'$      $\alpha_4 = 4^\circ 45'$ 

Mittel aus sämmtlichen Messungen mit Correctur  
wegen des Durchmessers der Lichtquelle.

 $\alpha_2 = 1^\circ 23'$ , mittl. A. v. M.  $6'$ ;  $\alpha_3 = 3^\circ 46'$ , m. A. v. M.  $5'$ ; $\alpha_4 = 4^\circ 22'$ , m. A. v. M.  $5'$ .

Meyer hat nachgewiesen, dass die Ursache der Ringe im Inneren des Auges zu suchen sei; er hält sie für Fraunhofer'sche Ringe und postulirt ein lichtbeugendes Netz, für dessen Maschen er aus seinen Beobachtungen einen Durchmesser von  $d = 0,0158$  mm berechnet. Es könnte eingewendet werden, die Annahme Fraunhofer'scher Ringe setze für die Radien der Maxima der beiden Roth das Grössenverhältniss 6:11 voraus, während aus Meyer's Messungen im Mittel das Verhältniss 6:15 resultirt. Allein schon die Verschwommenheit des Phänomens weist darauf hin, dass man es mit einem Beugungsnetz von geringer Vollkommenheit zu thun habe. Die Grösse der Maschen des Netzes berechnet sich aus den Beobachtungen Meyer's in genauerer Weise wie folgt:

Man hat für die Maxima des inneren und äusseren Roth:

$$\alpha' = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2) = 1^\circ 41' \quad \text{mittl. A. v. M. } 13'$$

$$\alpha'' = \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4) = 4^\circ 16' \quad \text{„ „ „ } 21'$$

Die beiden Werthe verlangen nach obiger Formel und der oben citirten Bemerkung Verdet's Partikelchen oder Maschen von den Durchmessern:

$$d = 0,023 \text{ mm}, \quad d = 0,017 \text{ mm}: \quad \text{Mittel } d = 0,020 \text{ mm}.$$

Als ich mein Auge mit Osmiumsäuredämpfen behandelte und infolge dessen die Wöhler'schen Ringe wahrnahm, fiel mir auf, dass sich dieselben von den Meyer'schen Ringen nur der Intensität nach zu unterscheiden schienen. Schon Beer sprach seine Ansicht über die von Wöhler beobachteten Ringe mit folgenden Worten aus: „Sie (diese Erscheinung) wird offenbar bedingt durch eine Structurveränderung, welche die Conjunctiva infolge der chemischen Wirkung, welche die Osmiumsäure auf die meisten organischen Materien ausübt, erlitten hat.“<sup>1)</sup> Es wurden daher von Dr. Goldschmiedt und mir Messungen an Wöhler'schen Ringen vorgenommen, nachdem der Hintergrund so weit erhellt worden war, dass die Meyer'schen Ringe nicht mehr wahrgenommen wurden.

Es ergab sich aus drei Messungen:

$\alpha = 10'$	$\alpha_2 = 1^\circ 40'$	$\alpha_3 = 4^\circ 27'$	$\alpha_4 = 5^\circ 12'$
$\alpha = -$	$\alpha_2 = 1^\circ 25'$	$\alpha_3 = 4^\circ$	$\alpha_4 = 5^\circ 2'$
$\alpha = -$	$\alpha_2 = 1^\circ 28'$	$\alpha_2 = 3^\circ 58'$	$\alpha_4 = -$

Mittel mit Correctur wegen des Durchmessers der Lichtflamme.

$$\alpha_2 = 1^\circ 21', \text{ mittl. A. v. M. } 6'; \alpha_3 = 3^\circ 58', \text{ m. A. v. M. } 16' \\ \alpha_4 = 4^\circ 57', \text{ m. A. v. M. } 5'.$$

Der Vergleich dieser Werthe mit den Werthen, welche für die Meyer'schen Ringe aufgestellt wurden, bestätigt die Annahme der Identität der Meyer'schen und Wöhler'schen Ringe. Hiernach muss die Einwirkung der Osmiumsäure auf das Auge darin bestehen, die Bedingungen des Entstehens der Meyer'schen Ringe zu bessern, es muss ferner das von Meyer postulierte Netz in der Nähe der Oberfläche des Auges gesucht werden. Man findet in „Köl liker, Gewebelehre“ den Durchmesser der Epithelzellen der äusseren Hornhaut angegeben zu  $d = 0,022$  bis  $0,030$  mm. Dieser Werth stimmt um so besser mit den

1) Pogg. Ann. LXXXIV. p. 518 und LXXXVIII. p. 595.

oben erhaltenen Werthen, als die Epithelzellen nach dem Inneren des Auges zu an Grösse abnehmen. Um noch die Einwirkung der Osmiumsäure auf die Hornhaut des Auges zu prüfen, haben mein Bruder, Prof. Dr. Sigmund Exner und ich den folgenden Versuch angestellt. Es wurde die Cornea eines frisch getödteten Frosches unter das Mikroskop gebracht, sodann Osmiumsäuredämpfe über dieselbe geleitet; während nun vor der Einwirkung der Dämpfe die Epithelzellen kaum wahrnehmbar waren, also wohl geeignet zur Erzeugung der lichtschwachen Meyer'schen Ringe, traten die Umrisse derselben bei Einwirkung der Dämpfe sofort deutlich hervor. Eine gleiche Beobachtung konnte bezüglich der Cornea-Körperchen nicht gemacht werden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass sowohl die Meyer'schen als die Wöhler'schen Ringe Fraunhofer'sche Ringe sind, welche beim Durchgange des Lichtes durch die Epithelzellen der Hornhaut entstehen. Schon Brougham und Brandes suchten die Ursache der Erscheinung in einer Beugung des Lichtes beim Durchgange durch die Hornhaut.

Es bleibt zu erklären, aus welcher Ursache manche Beobachter an Stelle einer Aureole von der Farbe der Lichtquelle einen bläulichen Raum wahrgenommen haben. Dieser Umstand erklärt sich nach dem Vorhergehenden durch die Annahme, es sei die Vertheilung der wirksamen Epithelzellen nicht bei allen Beobachtern eine gleich unregelmässige. Ist die Unregelmässigkeit nicht hinreichend, so tritt an die Stelle des Phänomens der Fraunhofer'schen Ringe dasjenige der behauchten Platten, d. h. es tritt an die Stelle des inneren Theiles der Aureole ein dunkler Raum; da dieser für die mindest brechbaren Strahlen nahezu einen doppelt so grossen Radius hat, als für die brechbarsten, so muss in diesem Falle dem ersten rothen Ringe ein bläulicher Raum vorausgehen.

Die Quetelet'schen Streifen wurden neuerdings von

Hrn. Prof. Lommel<sup>1)</sup> besprochen. Derselbe hat unter anderem die Variationen der Erzeugungsweise des Phänomens im reflectirten Lichte um einige vermehrt, von welchen die folgende als die bedeutendste erscheinen könnte. Lommel sagt<sup>2)</sup>:

„Man kann sich aber leicht überzeugen, dass dieser Parallelismus (der Bestäubungsebene mit der Spiegelebene) durchaus nicht nothwendig ist, sondern dass das Ringsystem auch dann noch auftritt, wenn die getrübbte Fläche mit der spiegelnden einen beliebigen Winkel bildet.“

Ehe ich auf Lommel's experimentelle und theoretische Begründung dieses Satzes eingehe, will ich bemerken, dass ich denselben für unrichtig halte, und dies aus der Beugungstheorie, welche auch Lommel für die richtige hält, nachweisen.

Jedes Staubpartikelchen erzeugt nach dem Babinet'schen Princip für sich sein elementares Ringsystem. Die Breite der Ringe hängt ab von der Entfernung des Partikelchens von der spiegelnden Ebene. Aus der Ueber-einanderlagerung und Interferenz solcher elementarer Ringsysteme entsteht das resultirende Phänomen, welches wahrgenommen wird. Welches ist das Resultat dieser Interferenz? Wenn das Phänomen in der Weise erzeugt wird, dass jede Stelle desselben durch Mitwirkung sämmtlicher Partikelchen hervorgebracht wird, was der Fall ist, wenn man dasselbe objectiv erzeugt, oder nach Fraunhofer's Methode durch ein Fernrohr beobachtet, welch' letztere Erzeugungsweise von Lommel vorausgesetzt wird, wenn ferner die Bestäubungsfläche sich in schiefer Lage gegen den Spiegel befindet, so dass die Abstände der Partikelchen vom Spiegel weder völlig noch annäherungsweise gleich sind, was von Lommel vorausgesetzt wird, so werden die

---

1) „Ueber die Interferenz des gebeugten Lichtes.“ Erlangen, 1875. Zweite Mittheilung, ebenso. Dritte und vierte Mittheilung, Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. zu Erlangen, Jan. und März 1876.

2) Zweite Mitth. p. 4.

durch die einzelnen Partikelchen erzeugten elementaren Ringsysteme wegen der verschiedenen Breite der Ringe sich nicht decken, es werden durch irgend eine Stelle des Gesichtsfeldes von zahlreichen Elementarsystemen helle, von zahlreichen anderen dunkle Streifen hindurchgehen. Welches ist in diesem Punkte des Gesichtsfeldes das Resultat der Interferenz der durch denselben hindurchgehenden hellen Streifen? Da die Phasendifferenzen wegen der unregelmässigen Vertheilung der Partikelchen völlig unregelmässig sind, so ist das Resultat der Interferenz Helligkeit. Das resultirende Phänomen besteht also aus einem die Lichtquelle umgebenden hellen Scheine, welcher durchaus identisch ist mit jenem hellen Scheine, welcher sich aus den Fraunhofer'schen Ringen entwickelt, wenn die Partikelchen aufhören, gleich gross zu sein.

Es kann also bei schiefer Lage der Bestäubungsebene kein Phänomen Quetelet'scher Streifen entstehen, wenn nicht, und dieser Fall ist von Lommel ausgeschlossen, der wirksame Theil der Bestäubung eine so geringe Ausdehnung hat, dass die Abstände der Partikelchen vom Spiegel als annähernd gleich angenommen werden können. Nur bei paralleler Lage decken sich die Elementarphänomene und erzeugen in bekannter Weise das Phänomen.

Das Resultat seines Versuches gibt Lommel mit den folgenden Worten: „Dreht man jetzt die (bestäubte) Platte um eine verticale durch die Mitte des beleuchteten Theiles der bestäubten Fläche gehende Axe, so bleibt das Ringsystem fortwährend sichtbar, und zwar anfangs ohne merkliche Veränderung; erst wenn der Winkel zwischen der bestäubten Platte und dem Spiegel schon ziemlich beträchtlich geworden ist, bemerkt man eine Abnahme der Lichtstärke und ein Undeutlichwerden der Ringe höherer Ordnung. Wie gross aber auch dieser Winkel werden mag, so behalten die Ringe die nämlichen Durchmesser, welche sie bei der Anfangsstellung besaßen.“

Indem ich den Versuch wiederholte, gelangte ich zu einem Resultate, welches von jenem Lommel's abwich.

Brachte ich die Bestäubungsebene in die Parallellage, so erschien das Gesichtsfeld von ungefähr 10 glänzenden Ringen durchsetzt. Drehte ich die Bestäubungsebene aus der Parallellage heraus, so verschwand das Phänomen, und zwar, wie auch Lommel bemerkte, von aussen nach innen, also die Ringe höherer Ordnung zuerst, so dass bei beträchtlich schiefer Lage der Bestäubungsebene das Gesichtsfeld nur von einer allgemeinen Helligkeit bedeckt war, in welcher, zunächst der Lichtquelle, noch ein bis zwei verschwommene Ringe wahrgenommen werden konnten.

Dieses Resultat war zu erwarten. Für die Parallellage der Bestäubungsebene ist bei einer Entfernung  $a$  derselben vom Spiegel der Winkelradius des  $n^{\text{ten}}$  Ringes gegeben durch die Formel:

$$\varphi = \sqrt{\frac{n\lambda}{2a}}.$$

Wird nun die Bestäubungsebene um einen Winkel  $\psi$  gedreht, so hat man für das elementare Ringsystem eines Partikelchens, welches von der Drehungsaxe eine Entfernung  $\pm b$  hat:

$$\varphi = \sqrt{\frac{n\lambda}{2(a \pm b \sin \psi)}}.$$

Die elementaren Ringsysteme decken sich also wegen der in der letzten Formel vorkommenden Grösse  $b$  nicht mehr. Das Wachsthum der Radien der elementaren Ringe, welches mit der Drehung verbunden ist, ergibt sich durch Differentiation:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \psi} = \mp \frac{n\lambda b \cos \psi}{\sqrt{8n\lambda(a \pm b \sin \psi)^3}}$$

oder, für kleine Winkel  $\psi$ :

$$\partial \varphi = \pm \frac{b \cdot n^{\frac{1}{2}} \cdot \lambda^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{8} \cdot a^{\frac{3}{2}}} \cdot \partial \psi.$$

Betrachtet man zwei Partikelchen zu beiden Seiten der Drehaxe in den Entfernungen  $+b$  und  $-b$ , so haben

sich die Radien der Ringe des einen Partikelchens durch die Drehung um ebenso viel verkleinert, wie sich die des anderen Partikelchens vergrößert haben, woraus sich erklärt, warum die Ringe von derselben Stelle verschwinden, an welcher sie sich bei der Parallellage befanden. Die Differenz der Radien wird als Maass der Raschheit des Auseinandergehens der Ringe dienen können. Man hat also für dieses Maass:

$$\Delta = \frac{b \cdot n^{\frac{1}{2}} \cdot \lambda^{\frac{1}{2}} \cdot \psi}{\sqrt{2} \cdot a^{\frac{3}{2}}}.$$

Da in dieser Formel die Ordnungszahl des Ringes,  $n$ , als Factor im Zähler vorkommt, so müssen die äusseren Ringe zuerst verschwinden. Man kann dies experimentell sehr schön vor Augen führen. Bringt man die Bestäubungsebene etwa durch Drehung um eine verticale Axe in die schiefe Lage, so dass das Phänomen nur in einer allgemeinen Helligkeit besteht, und bringt man einen Carton mit einer verticalen Spaltöffnung auf dem Wege der directen Lichtstrahlen irgendwo zwischen Collimator und Beobachtungsfernrohr an, z. B. unmittelbar vor dem Objectiv des Fernrohrs, so dass nur solche Partikelchen wirksam bleiben, welche nahezu gleiche Entfernung vom Spiegel haben, so erscheinen die Ringe sofort. Führt man die Spaltöffnung vor dem Objective des Fernrohrs vorüber, wobei der Abstand der wirksamen Partikelchen vom Spiegel sich ändert, so sieht man die Ringe sich erweitern oder zusammenziehen, je nach der Richtung der Bewegung. Hierbei bewegen sich die äusseren Ringe schneller als die inneren. Ist  $\psi = 0$ , so bewegen sich die Ringe nicht. Ist  $\psi$  klein, so bewegen sich die Ringe von geringer Ordnungszahl kaum vom Orte; bei völlig geöffnetem Objective bleiben diese dann sichtbar.

Aus der letzten Formel geht auch hervor, von welchen Umständen die Schnelligkeit des Verschwindens der Ringe bei Drehung der Bestäubungsebene abhängt. Sollen die Ringe rasch verschwinden, so dürfen  $b$  und  $\psi$  nicht zu

klein,  $a$  nicht zu gross sein. Also müssen die Bestäubungsfläche und die Objective von Collimator und Fernrohr gross sein, letztere müssen völlig ausgenützt werden. Es muss der Abstand der Drehaxe vom Spiegel klein und gleichwohl der Drehwinkel hinreichend gross sein, wesshalb es zweckdienlich erscheint, das Bestäubungsgläschen, wenigstens auf einer Seite, sich nicht weiter ausdehnen zu lassen, als es der wirksame Theil der Bestäubung verlangt.

Die von Lommel gegebene Theorie dieses Falles beruht auf dem unbewiesenen und offenbar unrichtigen Satze: „Wenn das beleuchtete Stück der bestäubten Fläche einen Mittelpunkt oder doch wenigstens ein Paar conjugirte Durchmesser besitzt und die Bestäubung eine gleichmässige ist, so lässt sich analog einem bekannten Satze aus der Theorie der Beugung durch kleine Oeffnungen der Nachweis führen, dass der (aus den Strahlen, welche an den verschiedenen Staubtheilchen gebeugt wurden) resultirende Strahl die nämliche Phase hat wie der durch den Mittelpunkt der beleuchteten Fläche gebeugte Elementarstrahl.“

Auch Lommel hat das Verschwinden der Ringe bei Drehung der Bestäubungsebene bis zu einem gewissen Grade bemerkt. Er sucht dasselbe mit seiner Theorie, mit welcher es im Widerspruche steht, zu vereinen, indem er sagt:

„Da die Beugung vor und nach der Spiegelung an dem nämlichen Schirme vor sich geht, so sind bei paralleler Stellung von Staubfläche und Spiegel die Amplituden der beiden Resultanten einander gleich oder doch nahezu gleich. Bei zunehmender Neigung der Platte bleiben diese Amplituden zwar für kleine Beugungswinkel noch immer nahezu gleich, bei grösseren Beugungswinkeln aber werden sie immer mehr einander ungleich. Dadurch erklärt es sich, dass bei wachsendem Neigungswinkel die Ringe höherer Ordnung undeutlich werden und allmählich von aussen herein verschwinden.“



Diese Erklärung ist jedoch nicht annehmbar. Abgesehen davon, dass die Ungleichheit der Amplituden vorausgesetzt, die Beantwortung der Frage unerlässlich ist, ob diese Ungleichheit quantitativ genügt, die vorhandenen Wirkungen hervorzubringen, ist nicht angedeutet, auf welchem Wege Lommel zur Meinung gelangte, dass bei grösseren Beugungswinkeln die Amplituden immer mehr einander ungleich werden. Wie es scheint, wurde Lommel zu dieser Meinung durch den Umstand veranlasst, dass bei schiefer Stellung der Bestäubungsebene und bei grösseren Beugungswinkeln die interferirenden gebeugten Strahlen gegen den Schirm, an welchem die Beugung erfolgt, ungleich geneigt sind. Dass dies jedoch nicht die Ursache des Verschwindens der Ringe ist, wird sogleich ersichtlich, wenn man einen Carton mit verticaler Spaltöffnung vor das Objectiv des Fernrohrs bringt. Die verschwundenen Ringe erscheinen sofort wieder, obgleich durch das Einschieben des Cartons an den Neigungen der gebeugten Strahlen gegen den beugenden Schirm nichts geändert worden ist.

Lommel erinnert auch an den bekannten Versuch von Sir William Herschel, „welcher Farbenringe auftreten sah, als er vor einem metallenen Hohlspiegel Puder in die Luft streute“. Die Ausstreuung wurde jedoch von Herschel in der Weise vorgenommen, dass die Entfernungen der Partikelchen, aus welchen das Staubwölkchen bestand, vom Spiegel näherungsweise gleich waren. Eine sich bis zum Spiegel erstreckende, gleichmässig dichte Staubmasse würde keine Ringe hervorgebracht haben.

Zwar berechnet Lommel im X. Abschnitte seiner Abhandlung das Phänomen, welches entstehen soll, wenn die eine Fläche eines Prisma bestäubt wird, die andere den Spiegel abgibt. Es wird jedoch als Grundlage der Berechnung schon vorausgesetzt, dass ein Phänomen entsteht und dass dasselbe identisch ist mit dem durch ein mittleres Partikelchen erzeugten elementaren Ring-systeme.

Ich komme zum Schlusse: Das Zustandekommen des Phänomens der Quetelet'schen Streifen ist bei einer Versuchsanordnung, welche jedes Partikelchen an der Erzeugung jedes Theiles des Phänomens theilnehmen lässt, bedingt durch die Congruenz der elementaren Ringsysteme, in Lommel's Falle durch den Parallelismus der Bestäubungsebene mit der Spiegelebene, gleichwie das Zustandekommen des Phänomens der Fraunhofer'schen Ringe bei gleicher Versuchsanordnung durch die Gleichheit der Partikelchen bedingt ist. Eine geringe Abweichung hat in einem wie im anderen Falle wegen des Auseinandergehens der elementaren Ringsysteme eine Verundeutlichung des Phänomens, eine grössere Abweichung das Verschwinden desselben zur Folge.

Man kann das Phänomen der Quetelet'schen Streifen auch derart erzeugen, das jede Stelle des Phänomens auf der Netzhaut des Auges nur durch einige, nebeneinander liegende Staubpartikelchen erzeugt wird.

Dies ist offenbar der Fall, wenn das Phänomen subjectiv mit freiem Auge und aus einiger Entfernung vom Spiegel wahrgenommen wird. Da hier eine Stelle des Phänomens nur durch wenige, nebeneinander liegende Staubtheilchen erzeugt wird, deren Entfernungen vom Spiegel nahezu gleich sind, mag die Bestäubungsfläche eine mit dem Spiegel parallele oder gegen denselben geneigte Ebene, oder mag sie eine wie immer gekrümmte Fläche sein, so wird hier das Entstehen des Phänomens nicht mehr bedingt sein durch den Parallelismus der Bestäubung mit dem Spiegel. Da aber die Breite der Streifen von der Entfernung der Partikelchen vom Spiegel abhängt, so werden die Streifen nicht mehr kreisförmig sein, sondern eine von der Gestalt der Bestäubungsfläche abhängige Gestalt annehmen. Dieser Fall ist analog jenem Falle der Fraunhofer'schen Ringe, wo die Grösse der Partikelchen eine Function des Ortes auf der Fläche ist, über welche die Partikelchen verbreitet sind, und diese Fläche sich in einigem Abstände vom Auge zwischen diesem

und der Lichtquelle befindet, wie dies oft an beschlagenen Glasscheiben angetroffen wird. Alsdann erscheinen die Ringe trotz der verschiedenen Grösse der Partikelchen, aber nicht mehr kreisförmig, sondern verzerrt. Um die Quetelet'schen Streifen in dieser Art zu beobachten, genügt es die vom Brennpunkte der Heliostatenlinie kommenden Strahlen durch einen, senkrecht gegen dieselben gestellten Metallspiegel oder Spiegel aus dunklem Glas in einer Entfernung von etwa 10 m zurückwerfen zu lassen, vor dem Siegel ein drehbares bestäubtes Deckgläschen oder ein bestäubtes durchsichtiges Plättchen von beliebiger Gestalt anzubringen, und das durch den Spiegel erzeugte Bild des Brennpunktes in einer unter einem Winkel von etwa  $45^\circ$  gegen die Strahlen zwischen der Linse und dem Deckgläschen angebrachten planparallelen Glasplatte mit freiem Auge aufzusuchen. Dasselbe erscheint dann von dem Phänomen umgeben.

Es ist leicht, diesen Fall der Rechnung zu unterwerfen. Es sei, Taf. III. Fig. 8,  $OXYZ$  ein rechtwinkliges Coordinatensystem,  $XY$  sei die Ebene des Spiegels,  $abc$ ,  $mnp$  die Coordinaten der Lichtquelle  $S$  und des Auges  $A$ , wobei  $c$  und  $p$  als positiv vorausgesetzt werden,  $z=f(x, y)$  sei die Gleichung der Bestäubungsfläche, wobei  $z$  als positiv und klein vorausgesetzt wird im Vergleiche zu  $SS'$  und  $AA'$ ,  $xy$  die Coordinaten einer Stelle  $T$  des Phänomens auf dem Spiegel. Von dem Partikelchen  $T$  gelangen zwei gebeugte Strahlen  $TA$  ins Auge, deren Wegdifferenz, wie man leicht findet:

$$2e(\sin STS' - \sin ATA')$$

ist, wenn  $e$  die Entfernung des Partikelchen vom Spiegel bedeutet. Für den  $n^{\text{ten}}$  Streifen hat man also:

$$\text{oder: } n \cdot \frac{\lambda}{2} = \pm 2e(\sin STS' - \sin ATA')$$

$$\pm n \frac{\lambda}{2} = 2f(x, y) \cdot \left( \frac{c}{\sqrt{c^2 + (x-a)^2 + (y-b)^2}} - \frac{p}{\sqrt{p^2 + (x-m)^2 + (y-n)^2}} \right)$$

und dies ist die Gleichung des  $n^{\text{ten}}$  Ringes.

Da  $x - a$ ,  $y - b$ ,  $x - m$ ,  $y - n$  neben  $c$  und  $p$  klein sind, hat man auch näherungsweise:

$$\pm n \cdot \frac{\lambda}{2} = 2f(x, y) \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{(x-m)^2 + (y-n)^2}{p^2} - \frac{(x-a)^2 + (y-b)^2}{c^2} \right),$$

also für die Gleichung des  $n^{\text{ten}}$  Ringes auch:

$$\pm n \cdot \frac{\lambda}{2} = f(x, y) \cdot \left( \frac{(x-m)^2 + (y-n)^2}{p^2} - \frac{(x-a)^2 + (y-b)^2}{c^2} \right).$$

Aus dieser oder der früher erhaltenen Gleichung hat man für den  $o^{\text{ten}}$  Ring, d. i. für den achromatischen Ring, dessen Wegdifferenz = 0 ist:

$$\frac{(x-m)^2 + (y-n)^2}{p^2} = \frac{(x-a)^2 + (y-b)^2}{c^2},$$

d. i. die Gleichung des in Taf. III Fig. 9 verzeichneten Kreises. Die Lage des achromatischen Ringes ist sonach von der Gestalt und Lage der Bestäubungsfläche unabhängig.

Lommel hat den von mir oben widerlegten Satz dazu benützt, einen Beweis für die Beugungstheorie herzustellen. Allein mit jenem Satze fällt auch der aus ihm gezogene Beweis.

Ich erinnere deshalb an einen von mir in meiner ersten Abhandlung über den Gegenstand erbrachten Beweis, welcher jede andere, als die Beugungstheorie ausschliesst. Wendet man Lycopodiumbestäubung an, so entstehen gleichzeitig die Fraunhofer'schen Ringe. Schon Stockes hat erkannt, dass nach der Beugungstheorie die beiden Phänomene sich so zu einander verhalten müssen, dass immer dort, wo eine helle Stelle des einen Phänomens mit einer dunklen des anderen zusammentrifft, das combinirte Phänomen eine dunkle Stelle aufweist, so dass letzteres bei Anwendung homogenen Lichtes als ein dunkles Netz auf hellem Grunde erscheint. Ich füge hinzu, dass, wenn die Fraunhofer'schen Ringe durch gebeugtes Licht

entstehen, und dies kann als erwiesen gelten, die Quetelet'schen Streifen aber durch Licht von anderer Natur, gleichgültig von welcher, beispielsweise durch regelmässig oder diffus reflectirtes oder gebrochenes Licht, die beiden Phänomene bei ihrer Uebereinanderlagerung sich so zu einander verhalten müssen, dass immer dort, wo eine helle Stelle des einen Phänomens mit einer dunklen des anderen zusammentrifft, das combinirte Phänomen eine helle Stelle aufweist, so dass letzteres bei Anwendung homogenen Lichtes als ein helles Netz auf dunklem Grunde erscheint. Es liegt also hier ein Experimentum crucis vor. Der von mir angestellte Versuch hat ein dunkles Netz auf hellem Grunde ergeben, wie es die Beugungstheorie verlangt. Zwar gelangten die beiden Physiker, welche vor mir Lycopodiumbestäubung anwendeten, nicht zu übereinstimmenden Resultaten, indem Stokes ein dunkles Netz auf hellem Grunde erhielt, Mousson aber fand, dass die Quetelet'schen Streifen sich nur „im inneren dunklen Raume der Fraunhofer'schen Ringe“ vorfinden. Allein Mousson's Angaben beruhen auf einem doppelten Irrthume. Einmal besteht der centrale Theil der Fraunhofer'schen Ringe nicht, wie Mousson glaubt, aus einem dunklen Raume, sondern aus einem hellen, einer Aureole. So verlangt es die bekannte Theorie dieses Phänomens und lehrt es der Versuch. In der That, hätte Mousson bei seinem Versuche das Auge um ein Geringes senkrecht zur Richtung der directen Lichtstrahlen verschoben, wobei die Quetelet'schen Streifen verschwinden, die Fraunhofer'schen Ringe aber nicht, so würde sich gezeigt haben, dass nicht in einem inneren dunklen Raume der Fraunhofer'schen Ringe die hellen Streifen verschwinden, sondern in der Aureole der Fraunhofer'schen Ringe die dunklen Streifen, so dass die Aureole übrig bleibt, welche zu den Fraunhofer'schen Ringen gehört. Unrichtig ist ferner, dass die Quetelet'schen Streifen sich nicht über die Aureole hinauserstrecken. Dies findet nur statt bei einer unvollkommenen Erzeugung des Phäno-

mens. Stellt man die Bedingungen des Entstehens der Quetelet'schen Streifen in vollkommenem Maasse her, so erstrecken sich die Quetelet'schen Streifen allerdings durch die Ringe hindurch, ja selbst weit über dieselben hinaus. Dies bedingt keinen Widerspruch und rührt daher, dass der geometrische Ort der Wegdifferenz gleich Null für die beiden Phänomene ein verschiedener ist. Ich habe an anderem Orte gezeigt, dass, wie im Beugungsphänomen zweier gleicher, kreisrunder Oeffnungen die Ringe den Fraunhofer'schen Ringen, so die Streifen den Quetelet'schen Streifen ihrer Entstehungsweise nach entsprechen. In der That kann man auch hier jenes Uebergreifen der Streifen über die Ringe bemerken.

Wenn Lommel bei Anwendung farbiger Pulver keine Einwirkung auf die Färbung des Phänomens wahrnahm, so erscheint hierdurch so wenig, als durch das Stokes'sche Experiment die, unter anderen von Babinet vertretene Ansicht widerlegt, es werde das Phänomen durch streifend reflectirtes Licht erzeugt. — Letztere Ansicht steht allerdings im Widerspruche mit der von Lommel angeführten Thatsache, dass das Phänomen in vorzüglicher Weise durch Behauchung erzeugt wird, wenn man annehmen will, dass die Ränder der Wassertüpfchen so genaue Kanten bilden, dass das streifend reflectirte Licht nicht in Betracht kommt.

---

### VIII. *Temperaturfläche der Kohlensäure; von* *A. Ritter.*

---

Für gasförmige Kohlensäure oder überhitzten Kohlendampfdampf lässt sich die Beziehung zwischen Druck, specifischem Volumen und absoluter Temperatur annäherungs-

weise darstellen durch die schon für überhitzten Wasserdampf<sup>1)</sup> bewährt gefundene empirische Gleichung:

$$(1) \quad T = \frac{pv}{R} + \frac{b}{pv\sqrt{v}},$$

in welcher für die beiden Constanten  $R$  und  $b$  die folgenden numerischen Werthe einzusetzen sind:

$$R = \frac{1}{533}, \quad b = 3,$$

wenn mit  $T (= 273 + t)$  die absolute Temperatur in Centesimalgraden, mit  $v$  das Volumen eines Kilogramms Kohlensäure in Cubikmetern und mit  $p$  der Druck in Atmosphären bezeichnet wird.

Die Temperaturfläche der gasförmigen Kohlensäure kann man hiernach annäherungsweise construiren nach der Gleichung:

$$(2) \quad T = 533 pv + \frac{3}{pv\sqrt{v}},$$

indem man darin für  $p$  und  $v$  willkürlich gewählte Werthe substituirt und die zugehörigen Werthe von  $T$  aus derselben berechnet. Wie weit diese empirische Gleichung an die vorliegenden Beobachtungsergebnisse sich anschliesst, zeigt die nachfolgende Tabelle:

$p$ (Atmo- sphären)	$v$ (Cubik- meter).	$T$ (nach Ver- suchen).	$T$ (nach Gleich. 2).	$p$ (Atmo- sphären).	$v$ (Cubik- meter).	$T$ (nach Ver- suchen).	$T$ (nach Gleich. 2).
0,295	1,732	273	275,4	48,9	0,00655	286,1	286,7
1	0,5057	273	277,9	53,8	0,01152	373,3	375,5
1	0,6933	373	374,4	62,15	0,00593	308,5	302,1
1	0,974	523	522,2	105,7	0,005062	373,4	364,2
22,26	0,0198	279,1	283,3	145,44	0,003161	372,5	361,2
40,06	0,00892	279,0	279,3				

In Bezug auf den letzteren Theil dieser Tabelle ist jedoch zu bemerken: dass die angegebenen Atmosphärenzahlen nicht genau die wirklichen Drucke darstellen, insofern dieselben durch Längenmessung einer unter gleichem Drucke befindlichen Luftsäule bestimmt wurden unter der Voraussetzung, dass die Luft hierbei dem Mariotte-

1) Wied. Ann. III. p. 447.

schen Gesetze genau folgt, was bekanntlich bei hohem Drucke nicht mehr genau zutrifft. Ausserdem sind die den höheren Atmosphärenzahlen entsprechenden, den Versuchen von Andrews<sup>1)</sup> entnommenen Werthe von  $v$  aus dem Grunde nicht als vollkommen zuverlässig zu betrachten, weil die zu den Versuchen benutzte Kohlensäure stets etwas atmosphärische Luft beigemischt enthielt, durch deren Anwesenheit (in wenn auch sehr geringer Quantität) die Grösse des Volumens bei höheren Drucken in nicht unerheblichem Grade beeinflusst wird.

Die obige Tabelle zeigt, dass die Gleichung (2) für den unteren Theil der Temperaturfläche wenigstens als Annäherungsformel gelten kann, und da durch den Bau der Gleichung ein asymptotischer Anschluss der krummlinigen Isobaren und Isopleren an die geradlinigen Isobaren resp. Isopleren der vollkommenen Gase bedingt wird<sup>2)</sup>, so durfte in Bezug auf das höher liegende Gebiet der Temperaturfläche angenommen werden, dass die obige Gleichung die richtige Form derselben hinreichend genau darstellt, während für den an die Nebelkante grenzenden unteren Theil dieser Fläche die Andrews'schen Beobachtungsergebnisse zur Correction benutzt werden konnten. (Taf. III Fig. 10.)

Die Temperaturfläche des gesättigten Kohlensäuredampfes oder des Gemisches von dampfförmiger und tropfbar flüssiger resp. fester Kohlensäure, hat die Form einer Cylinderfläche, zu deren Construction die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten neueren Versuchsergebnisse von Raoul Pictet<sup>3)</sup> und Andrews<sup>4)</sup> eine genügende Zahl von Punkten lieferten.

$p =$	0,00357	0,261	1	2,08	3,90	6,80	10,25	12,70
$T =$	133	173	193	203	213	223	233	239

1) Pogg. Ann. Ergbd. V. p. 64 und Beiblätter I. p. 21.

2) Wied. Ann. III. p. 452.

3) Arch. sc. phys. LXI. p. 91.

4) Beiblätter. I. p. 22.



$$\begin{cases} p = 35,04 & 40,44 & 47,04 & 53,77 & 61,13 & 65,78 & 70,39 \\ T = 273 & 278,45 & 284,45 & 289,92 & 295,22 & 298,39 & 301,30 \end{cases}$$

Als Durchschnittslinie dieser Cylinderfläche mit der Temperaturfläche der gasförmigen Kohlensäure ergab sich die Nebelkante, deren Form und Lage mittelst der nach den Andrews'schen Versuchen construirten Isobaren genau festgestellt werden konnten, insofern die Eckpunkte dieser Isobaren einerseits für die Nebelkante, andererseits für die Thaukante, resp. Reifkante, eine Punktenfolge lieferten.

Der kritische Punkt, für dessen Coordinaten nach den Andrews'schen Versuchen die folgenden Werthe angenommen wurden:

$$T = 303,9, \quad p = 75, \quad v = 0,003$$

bildet die Stelle, an welcher entweder ein continuirlicher Uebergang der Nebelkante in die Thaukante stattfindet, oder an welcher diese beiden Kanten in der Fläche verlaufen. Jenseits des kritischen Punktes nimmt die Temperaturfläche eine an das Profil des Giraffenrückens erinnernde Form an, insofern die beiden Eckpunkte der Isobare verschwinden, und an die Stelle derselben zwei Krümmungsmaxima treten, zwischen welchen ein Wendepunkt der Curve liegt. Dieser Theil der Temperaturfläche entspricht dem von Andrews zuerst beobachteten continuirlichen Uebergange der Kohlensäure aus dem gasförmigen in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand und in diesem Gebiete, sowie überhaupt in der Nähe des kritischen Punktes, verliert die Gleichung (2) ihre annähernde Gültigkeit.

Da nach Faraday's Beobachtungen bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur die feste Kohlensäure ein grösseres specifisches Gewicht hat als die tropfbar flüssige Kohlensäure<sup>1)</sup>, so bildet das zwischen der Frostkante und der Schmelzkante liegende Flächengebiet

1) Pogg. Ann. Ergbd. II. p. 209.

einen terrassenförmigen Absatz, dessen Breite der beim Gefrieren eintretenden Volumenverminderung entspricht.

Die flüssige Kohlensäure gefriert nach Faraday's Beobachtungen bei einer Temperatur von etwa  $-58$  Grad Celsius. Die Hauptkante<sup>1)</sup> liegt daher in der Isotherme  $T = 215$  Grad.

Die Abgrenzung des in Taf. III Fig. 10 nach der Photographie eines Gypsmodells<sup>2)</sup> dargestellten Gebietes der Temperaturfläche bilden resp. die Isotherme:  $T = 750$  Grad, die Isobare:  $p = 100$  Atmosphären und die Isoplere:  $v = 0,04$  cbm.

Aachen, den 4. Juni 1878.

---

## IX. Ueber Darstellung und Valenz des Berylliums; von L. F. Nilson und Otto Pettersson.

---

### I. Historischer Ueberblick.<sup>3)</sup>

Ungeachtet das Beryllium in seinen Verbindungen mehrmals und ausführlich von den Chemikern untersucht worden ist, sind doch die Meinungen über die wahre Stellung dieses Grundstoffes unter den übrigen Elementen verschieden.

Vauquelin, der 1797 die Beryllerde entdeckte, nahm für dieselbe die einfachste Zusammensetzung an und schrieb ihre Formel:

---

1) Wied. Ann. II. p. 282.

2) Nach Zeichnungen des Hrn. Ingenieur Krohn für die Sammlung des Polytechnikums angefertigt von dem Hrn. Bildhauer Blum in Aachen.

3) In Bezug auf die Formeln der in dieser Literaturübersicht vorkommenden Berylliumverbindungen verweisen wir auf die am Ende gegebene Zusammenstellung derselben.

BeO;

nachdem aber Berzelius<sup>1)</sup> 1815 die Sulfate des Berylliums untersucht hatte, glaubte er aus der Zusammensetzung derselben schliessen zu können, dass man der Beryllerde eine mit der Thonerde analoge Formel:



beilegen müsse, und damit entstand die nachher so oft behandelte und bisher unentschiedene Streitfrage, welcher von diesen Formeln man den Vorzug geben solle oder mit andern Worten, ob Beryllium als zwei- oder mehrwerthig anzusehen sei.

Schaffgotsch<sup>2)</sup>, der 1840 einige Beiträge zur Kenntniss der Beryllerde gab, betrachtet dieselbe wie Berzelius als Sesquioxid und findet in ihrem gleichzeitig auch von Gmelin<sup>3)</sup> beobachteten Verhalten gegen verdünnte Kalilauge, in der Kälte aufgelöst in der Kochhitze wieder gefällt zu werden, eine beachtenswerthe Analogie mit Chromhydrat. Ausserdem glaubte er gefunden zu haben, dass die Erde beim Glühen mit Natriumcarbonat Kohlensäure auszutreiben vermag.

Gegen Berzelius' bisher allgemein angenommene Ansicht trat indessen 1842 v. Awdéew<sup>4)</sup> nach einer verdienstvollen Untersuchung einiger Berylliumverbindungen auf. Nach ihm sprechen zwar mehrere Umstände für die herrschende Meinung, nämlich: das Verhalten der Berylliumsulfate bei erhöhter Temperatur ihre Säure gänzlich abzugeben; die bedeutende Anzahl basischer, zum Theil in Wasser löslicher Berylliumsulfate, Verbindungsformen, die übrigens für Thonerde und Eisenoxyd charakteristisch sind; die Unauflöslichkeit der geglühten Erde in Säuren, welche Eigenschaft nur schwachen Basen eigen ist; das Verhalten der Erde beim Glühen mit Natriumcarbonat; die Eigenschaft derselben, aus ihrer Lösung durch Bariumcarbonat

1) Schweiger's Journ. XV. p. 296.

2) Pogg. Ann. L. p. 183.

3) Pogg. Ann. L. p. 175.

4) Pogg. Ann. LVI. p. 101.

gefällt zu werden; und endlich die grosse Flüchtigkeit des Chlorberylliums, da flüchtige Chloride im allgemeinen schwachen Basen entsprechen; — dessen ungeachtet hat sich doch v. Awdéew für die entgegengesetzte Ansicht aus dem Grunde entschieden, weil in dem einzigen darstellbaren Doppelsalz der Schwefelsäure mit Beryllerde und Kali, das von ganz anderer Zusammensetzung als Alaun ist, beide Basen gleich viel Sauerstoff enthielten und in dem Fluordoppelsalz von Beryllium und Kalium beide Metalle mit gleichen Mengen Fluor verbunden sind. Er machte ferner darauf aufmerksam, dass im Chrysoberyll die Thonerde dreimal so viel Sauerstoff wie die Beryllerde enthält, und da in diesem Mineral die Thonerde als Säure, die Beryllerde als Basis fungirt und die erstere eine sehr schwache Säure ist, so ist es wenig wahrscheinlich, dass eine andere ebenfalls schwache Säure die Stelle der Basis vertreten könnte. Für dieselbe Meinung schien ihm auch die Anwesenheit der Beryllerde in einigen Gadoliniten zu sprechen, und ausserdem bemerkt er, dass auch die Formeln für Smaragd, Phenakit und Euklas viel einfacher werden, wenn man der Beryllerde die Zusammensetzung  $\text{BeO}$  gibt.

In seinem Lehrbuch der Chemie gibt Berzelius<sup>1)</sup> zu, dass diese Gründe von Awdéew ohne Zweifel für die Beurtheilung der Frage sehr wichtig, aber dennoch zur Entscheidung derselben nicht hinreichend sind. Man stösst nämlich auf mehrere Schwierigkeiten, wenn man die Erde als Monoxyd betrachtet. Das Aequivalent des Metalls würde nämlich dann nur 4,67 sein und dies steht nicht gut im Einklang mit dem spec. Gewicht der Berylliumverbindungen, da man weiss, dass mit einem niedrigen Aequivalent auch ein niedriges spec. Gewicht verbunden ist. Das spec. Gewicht der Erde ist aber 2,967 und wenn man das spec. Gewicht des Smaragdes 2,7 mit dem des Euklases 3,0 (das anderthalbmal so viel Beryllium enthält)

---

1) 5. Aufl. III. p. 1225.

vergleicht, so findet man das spec. Gewicht mit vermehrtem Beryllerdegehalt vergrößert. Ferner erinnert Berzelius daran, dass ihm kein einziges Beispiel von irgend einem Monoxyd bekannt ist, welches wie die Beryllerde mit Schwefelsäure in mehreren Verhältnissen zu basischen, in Wasser zum Theil löslichen Salzen zusammentreten kann; im Gegentheil ist diese Eigenschaft für die Sesquioxyde sehr charakteristisch. Infolge dieser Umstände sieht sich Berzelius veranlasst, bei seiner vorher ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Beryllerde zu bleiben.

Durch seine Untersuchung über die spec. Gewichte der Thonerde, Magnesia, des Eisenoxyds und Nickeloxyduls überzeugte sich H. Rose<sup>1)</sup> 1849, dass das Aequivalentvolumen der krystallisirten Beryllerde, wenn man dieselbe als Sesquioxyd annimmt, = 157, falls sie aber ein Monoxyd wäre, = 52,3 ist (Sauerstoff = 100). Da ersteres Aequivalentvolumen der von ihm für krystallisirte, natürliche wie künstliche Thonerde gefundenen Zahl 160,45 sehr nahe kommt, während die Zahl 52,3 mit keinem Aequivalentvolumen der Monoxyde Aehnlichkeit hat (er hatte nämlich für krystallinische Magnesia und Nickeloxydul 71 gefunden) so schliesst er daraus, dass die Ansicht von Berzelius über die Zusammensetzung der Beryllerde die einzig richtige sein muss.

Etwas später theilte Ebelmen<sup>2)</sup> 1851 mit, dass es ihm gelungen ist, die Beryllerde in deutlichen Krystallen zu erhalten. Da ihre Form sich der der Thonerde näherte, hält er demnach die beiden Erden für isomorph und glaubt somit die Frage nach der Zusammensetzung der ersteren entschieden zu haben. Ueberdies weist er auch auf die, wie oben erwähnt, doch schon früher von H. Rose beobachtete Uebereinstimmung bezüglich der Aequivalentvolumina der beiden Erden hin, falls man diesen eine analoge Zusammensetzung gibt.

---

1) Pogg. Ann. LXXIV. p. 429.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXX. p. 211.

In einer 1854 erschienenen Abhandlung über verschiedene Berylliumverbindungen nimmt auch Weeren<sup>1)</sup> die Erde als Sesquioxid an, ohne übrigens auf die Frage nach der Zusammensetzung derselben näher einzugehen.

Dagegen suchte Debray<sup>2)</sup> im folgenden Jahre in seiner Inauguraldissertation „du glucium et de ses composés“ verschiedene Gründe für die andere Meinung hervorzuheben. Als solche führt er an, dass das Chlorid weniger flüchtig ist als Chloraluminium und in dieser Hinsicht vielmehr dem Eisenchlorür oder Chlorzink näher als dem Chloraluminium kommt; ferner hat er ohne Erfolg versucht Doppelchloride von Beryllium mit den Alkalimetallen darzustellen, Verbindungen, die dagegen Aluminium leicht bildet; er findet auch den Umstand, dass das Berylliumhydrat aus der Luft Kohlensäure absorbiert und dass Berylliumcarbonat mit den Alkalicarbonaten krystallisierte Doppelsalze gibt, entscheidend für seine Ansicht; ebenso scheint ihm die Unmöglichkeit, die Beryllerde mit Kalk zusammenzuschmelzen, sowie hauptsächlich die weit grössere Einfachheit der Formeln mehrerer Berylliumverbindungen, wenn man die Beryllerde als Monoxyd annimmt, für dieselbe Meinung zu sprechen. Auf der andern Seite erinnert Debray aber ausdrücklich daran, dass man kein einziges Beispiel von Isomorphie der Erde mit anderen Monoxyden kennt; der Umstand, dass die Erde selbst in einer mit Thonerde analogen Form krystallisiert, bedeutet nach ihm nichts, da Zinkoxyd auch dieselbe Krystallform zeigt; ferner wird zwar dem Chrysoberyll nach seiner Ansicht die Formel der Spinelle beigelegt, die Krystallform desselben erlaubt indessen nicht, das Mineral unter die Spinelle zu rechnen; ebenso ist der Smaragd durch seine Krystallform verschieden von den Silicaten, welche übrigens eine analoge Zusammensetzung zeigen; auch die Doppelsulfate, -carbonate, -oxalate zeigen ebenso wenig

---

1) Pogg. Ann. XCII. p. 91.

2) Ann. de chim. et phys. (3). XXXIV. p. 5.

Uebereinstimmung mit den entsprechenden Salzen von anderen Monoxyden. Da die Beryllerde also weder mit den Mono- noch mit den damals bekannten Sesquioxyden unterschiedene Aehnlichkeit zeigte, so betrachtet Debray die Erde als ein bis auf weiteres einzeln- und alleinstehendes Mittelglied zwischen diesen beiden Klassen von Oxyden und nimmt an, dass sie unter die ersteren hauptsächlich nur aus dem Grunde zu rechnen ist, weil somit die Formeln mehrerer Verbindungen einfacher werden.

Bei seiner Untersuchung „Ueber die verschiedenen Methoden, die schwach und stark basischen Eigenschaften eines Oxyds zu bestimmen“, fand H. Rose<sup>1)</sup> 1855, dass alle Basen, denen man damals die Zusammensetzung  $RO$  gab, Chlorammoniumlösung in der Hitze zersetzen, was dagegen nicht mit den Basen  $R^2O^3$  der Fall war. Die einzige Ausnahme macht die Beryllerde, welche er dennoch fortdauernd als Sesquioxyd betrachtete, da er die Zersetzbarkeit der Salmiaklösung durch die Erde nicht für so entscheidend über die Zusammensetzung derselben hielt, dass sie die anderen Gründe entkräften kann.

Vier Jahre später veröffentlichte Scheffer<sup>2)</sup> eine Untersuchung über einige Berylliumphosphate, deren Zusammensetzung viel einfacher wird, wenn man, wie er, die Beryllerde als Monoxyd betrachtet.

Von dieser Zeit an scheint man mehr und mehr geneigt, der Ansicht von v. Awdéew, Debray und Scheffer beizutreten, obgleich Hofmeister<sup>3)</sup> gleichzeitig beobachtete, dass in der That auch Thonerdehydrat Salmiaklösung in der Kochhitze etwas zersetzt, Ordway<sup>4)</sup> auch gleichzeitig in Wasser lösliche basische Nitrate der Erde darstellte und Parkman<sup>5)</sup> 1862 ein basisches Carbonat von der Zusammensetzung  $Be^2O^3.CO^2$  kennen lehrte.

---

1) Pogg. Ann. XCVI. p. 195, 436.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX. p. 144.

3) Journ. f. pr. Chem. LXXVI. p. 3.

4) Journ. f. pr. Chem. LXXVI. p. 22.

5) Journ. f. pr. Chem. LXXXIX. p. 118.

Die 1868 in Dorpat erschienene Inauguraldissertation „Ueber die Constitution der Beryllerde“ von Klatzo trat mit dem Anspruch hervor, diese schon vorherrschende Meinung noch mehr zu befestigen. Der Verfasser hatte sich nämlich bemüht, aus Berylliumsulfat und Sulfaten der Magnesiumreihe isomorphe Mischungen darzustellen und gibt an, solche von Magnesium, Mangan, Eisen, Nickel, Zink und Kupfer auch wirklich erhalten zu haben. Er führt ferner als Beweis für seine Ansicht den Umstand an, dass das Berylliumsulfat bei  $150^{\circ}$  noch 1 Mol. Wasser behält, welches, dem Halhydratwasser der Magnesiumreihe analog, durch Kaliumsulfat ersetzt werden kann, und endlich hat er aus kohlensaurer Lösung, wie von Magnesium und Zink, ein neutrales Berylliumcarbonat erhalten, welches mit Alkaliencarbonaten gut krystallisirende Doppelsalze bildet.

Indessen sah sich Marignac<sup>1)</sup> veranlasst, die erstgenannten Versuche Klatzo's zu wiederholen, und fand 1873, dass die Annahme dieses Chemikers von einem Versehen herrühre. Aus den Lösungen von Kupfer- und Ferrosulfat, die mit äquivalenten Mengen Berylliumsulfat versetzt wurden, erhielt Marignac nämlich nur Krystalle der einfachen Salze, jedes für sich, und mithin waren die Angaben Klatzo's, die sonst geeignet wären, jeden Zweifel über die Constitution der Beryllerde zu zerstreuen, als vollkommen falsch bewiesen. Zufolge der Zusammensetzung verschiedener von Marignac untersuchter Doppelfluoride des Berylliums mit Kalium, Ammonium und Natrium, welche doch mit keinen vorher bekannten Verbindungen dieser Art isomorph waren, nimmt er es indessen als wahrscheinlich an, dass das Beryllium zweiwerthig ist; beim Ueberschuss von Fluorberyllium bilden sich nämlich Salze, in denen der Fluorgehalt des Berylliums zu dem des anderen Metalles wie 2:1 aber nicht wie 3:1 oder 3:2 ist. Er fügt jedoch dabei die

---

1) Ann. de chim. et de phys. [4]. XXX. p. 45.



Bemerkung hinzu, dass die schwach basischen Eigenschaften der Erde, welche besonders beim Vermischen des Berylliumsulphats mit Kaliumchromat deutlich hervortraten, für die Ansicht Berzelius' spricht.

In einer gleichzeitig ausgeführten Untersuchung, wobei er mehrere neue Berylliumverbindungen kennen lernte, nimmt auch Atterberg<sup>1)</sup> das Metall als zweiwerthig an, findet ganz wie Marignac das Zusammenkrystallisiren des Berylliumsulfats mit Kupfer- oder Ferrosulfat durchaus nicht bestätigt, wies ferner nach, dass die Gewichtsabnahme, welche Schaffgotsch beim Glühen von Beryllerde mit Natriumcarbonat gefunden hatte, nicht von ausgetriebener Kohlensäure, sondern vielmehr von der geringen Flüchtigkeit des Carbonats herrührt, und wirft zuletzt die Frage auf, ob nicht einige von ihm erhaltene Verbindungen für die Ansicht sprechen, welche die Beryllerde als Sesquioxyd betrachtet; aber zwei Jahre später führt er in einer kleineren Mittheilung<sup>2)</sup> als Gründe für die Divalenz des Metalls die Zusammensetzung eines Phosphats, eines Arseniats und einer Verbindung des Chlorids mit Aether an. Zugleich suchte er vergebens das von Toczynski<sup>3)</sup> angebliche Platocyanmagnesiumberyllium darzustellen. Aus dem Gemisch beider Salze krystallisirten die einfachen Verbindungen, jede für sich, und Versuche über das Verhalten der gemischten Sulfatlösungen von Beryllium und Kobalt oder Nickel gaben ihm, wie vorher diejenigen mit Eisen und Kupfer, ein vollkommen negatives Resultat.

Mittlerweile veröffentlichte 1875 der eine von uns<sup>4)</sup> eine ausgedehnte Untersuchung über die Salze der selenigen Säure. Die Zusammensetzung einiger dieser Salze von Beryllium schien im Vergleich mit analogen Verbin-

1) Svenska Vetensk. Akads. handl. XV. Nr. 5.

2) Öfvers. af Vetensk. Akads. förhandl. 1875. Nr. 7.

3) Zeitschr. f. Chem. (1871) XIV. p. 275.

4) Nilson, researches on the salts of selenious acid. in Nova acta r. soc. scient. Upsal. Ser. III. 1875.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IV.

dungen der Magnesiumreihe darzuthun, dass die nunmehr allgemeine Ansicht über die Valenz des Berylliums die einzig richtige wäre. Man bekam nämlich theils ein neutrales Berylliumselenit, das von ganz derselben Zusammensetzung wie die Salze von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink und Kupfer:  $\overset{\text{II}}{\text{RSeO}^3} + 2\text{H}^2\text{O}$  war, und theils ein Berylliumtriselenit, von welcher Sättigungsstufe übrigens nur zwei bivalente Metalle Verbindungen geben konnten, nämlich Magnesium und Kobalt.

Neue Stützen für die Zweiwertigkeit des hier in Rede stehenden Grundstoffes erhielt derselbe <sup>1)</sup> bald nachher. 1876, bei einer Untersuchung über die Chlorosalze des Platins. Alle bekannte Chloroplatinate der zweiwertigen Metalle hatten nämlich die normale Zusammensetzung:  $\text{RCl}^2.\text{PtCl}^4 + \text{aq}$ , während die Salze sämmtlicher sesquioxymbildenden Metalle dagegen von der basischen Zusammensetzungsart  $\text{R}^2\text{Cl}^6.2\text{PtCl}^4 + \text{aq}$  waren (ausser Indium, das nur ein sehr saures Salz zu bilden vermag). Das Chloroplatinat von Beryllium hat aber eine völlig normale Zusammensetzung und muss deshalb nach Marignac, Thomsen und Welkow durch die Formel  $\text{BeCl}^2.\text{PtCl}^4 + 8\text{H}^2\text{O}$  repräsentirt werden. Bei einer gleichzeitig ausgeführten Untersuchung über die Platonitrite fand derselbe dagegen <sup>2)</sup>, dass alle bivalente Metalle normal zusammengesetzte Salze  $\overset{\text{II}}{\text{R}.4\text{NO}^2}.\text{Pt} + \text{aq}$  gaben; von Beryllium wie von Eisen, Aluminium, Chrom und Indium erhielt man dagegen, unter Entbindung von salpetriger Säure und Bildung von Nitrit, Diplatonitrite:  $\overset{\text{VI}}{\text{R}^2}.\text{(N}^2\text{O}^4.\text{Pt})^6.\text{O}^3 + \text{aq}$ , eine Aehnlichkeit, die entschieden für die Formel  $\text{Be}^2\text{O}^3$  spricht. Ebenso hebt derselbe <sup>3)</sup> bei einer jüngst ausgeführten Untersuchung der Platojodonitrite die Uebereinstimmung des erhaltenen

1) Nova acta r. soc. scient. Upsal. Ad celebranda solemnia quadragenaria Univers. Upsal. 1877.

2) Ebendas.

3) Ber. d. chem. Ges. XI. p. 879.

Berylliumsalzes mit den Salzen von den sesquioxydbildenden Metallen hervor: den Platojodonitriten von Beryllium, Erbium und Cer kommt nämlich die Formel:  

$$\overset{\text{VI}}{\text{R}^2}.3[\text{N}^2\text{O}^4\text{I}^2.\text{Pt}] + 18\text{H}^2\text{O} \text{ zu.}$$

Aus diesem kurzen Ueberblick der Literatur, insofern sie die Frage über die Valenz des Berylliums näher berührt, erhellt, dass man aus den von verschiedenen Autoren besprochenen Gesichtspunkten Gründe bald für die eine, bald für die andere der entgegengesetzten Ansichten ziehen kann, ohne die Frage zur endgültigen Entscheidung bringen zu können. Da man also auch durch weiter ausgedehnte Untersuchungen der Berylliumverbindungen kaum hoffen konnte, wichtigere Beiträge zur Lösung der so oft behandelten Frage zu liefern, so entschlossen wir uns, das metallische Beryllium selbst auf seine spezifische Wärme zu untersuchen, da wir nämlich glaubten, nur auf diesem Wege zu ganz sicheren Anhaltspunkten gelangen zu können. Die auf die übrigen seltenen Erdmetalle ausgedehnte und von uns schon längst angekündigte<sup>1)</sup> Arbeit war schon soweit vorgeschritten, dass wir nach Ueberwindung mehrerer Schwierigkeiten das Metall in hinlänglicher Menge und Reinheit dargestellt hatten und mit der spezifischen Wärmebestimmung beschäftigt waren, als Hr. Reynolds<sup>2)</sup> eine Notiz veröffentlichte, nach welcher er diese Bestimmung ausgeführt und dabei Werthe erhalten hatte, die für die nunmehr allgemein verbreitete Ansicht über die Zweiwertigkeit des Berylliums sprächen. Da indessen dieses Resultat des Reynolds'schen Experiments mit den von uns schon damals gewonnenen Erfahrungen wenig übereinstimmte, so brachten wir unsere Untersuchung, insofern sie den fraglichen Grundstoff anbetrifft, baldmöglichst zum Abschluss und legen nun in den folgenden Abtheilungen die Resultate derselben dar.

1) Ber. d. chem. Ges. VIII. p. 660.

2) Phil. Mag. [5] III. p. 38. Beiblätter I. p. 117. 1877.

## II. Darstellung des Metalls.

Die Beryllerde, welche wir zur Darstellung des metallischen Berylliums benutzten, stammte aus ausländischen Smaragden, welche durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat aufgeschlossen wurden. Die Operation geschah im grossen Maasstabe mit beträchtlichen Quantitäten des feingepulverten Minerals, welches, mit überschüssigem Kaliumcarbonat vermischt, in mehreren grossen Graphittiegeln der Hitze eines Porzellanofens längere Zeit ausgesetzt wurde. Die Gelegenheit, das geeignete Material in so bedeutender Menge zu bereiten, verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Norblad, Chemikers der bekannten Porzellanfabrik zu Rörstrand, der gefälligst die Leitung der Operation des Aufschliessens übernahm. Das aufgeschlossene Material wurde mit Salzsäure behandelt, die Kieselsäure auf dem gewöhnlichen Wege entfernt und fast alle Thonerde durch wiederholtes Auskrystallisiren als Alaun abgeschieden, danach die Hydrate mit Ammoniumcarbonat gefällt und die Beryllerde im geeigneten Ueberschusse davon gelöst, die Lösung filtrirt und die Beryllerde aus derselben durch Kochen in einer grossen Platinschale wieder gefällt. Um eine ganz reine Erde zu gewinnen, wiederholten wir noch dreimal die Operation der Lösung derselben in Ammoniumcarbonat und Wiederfällen durch Kochen. Als wir die zuletzt gewonnene Beryllerde auf ihre Reinheit prüften, fanden wir, dass sie von fremden Beimischungen nur Spuren von Kalk enthielt. Das Eisen war dagegen vollständig mit der Thonerde entfernt, denn beim Zusatz von Schwefelammonium zu der ammoniakalischen Lösung fielen auch nicht Spuren von Schwefeleisen nieder.

Aus dieser Beryllerde wurde dann durch Glühen mit Kohlenstoff in Chlorstrom Chlorberyllium bereitet. Zu diesem Zwecke muss bekanntlich die Erde mit dem Kohlenstoff sehr innig gemischt sein. Wir bewirkten dies dadurch, dass wir von der Erde, von Kienruss und von

einer syropdicken Lösung krystallisirten Rohrzuckers einen dicken Brei bereiteten, davon dünne cylindrische Stäbchen formten, dieselben vor dem Erhitzen in Chlorgas zuerst an der Luft trockneten und dann in mit Kienruss gefüllten Porzellantieglern ausglühten.

Erhitzt man ein solches Gemenge von Beryllerde und Kohlenstoff in Chlorgas, so wird natürlich ein vollkommen calciumfreies Chlorberyllium gewonnen, denn Chlorcalcium ist, wenn es sich auch unter diesen Umständen bildet, bei der Temperatur, wobei Chlorberyllium destillirt, gar nicht flüchtig. Der geringe Calciumgehalt, der in unserer Beryllerde vorhanden war, blieb also mit der überschüssigen Kohle in dem bei der Reaction benutzten Glasrohre zurück.

Aus schmelzendem Chlorberyllium versuchten wir wiederholt das Metall durch Electrolyse abzuschcheiden ungefähr auf ähnliche Weise, wie es Bunsen neulich gelungen ist, die Metalle der seltenen Erden aus ihren Chlorverbindungen zu isoliren. Alle unsere Versuche scheiterten jedoch an dem Umstande, dass das geschmolzene Chlorid auch für einen sehr starken Strom undurchdringlich war. Im geschmolzenen Zustande ist also das Chlorberyllium ein Nichtleiter für die Electricität. Alle Versuche, aus concentrirter wässriger Chlorberylliumlösung mit Quecksilber als Electrode ein Berylliumamalgam darzustellen, blieben auch ohne jeden Erfolg; es schied sich dabei nichts als Beryllerde ab.

Nach Misslingen der electrolytischen Versuche blieb uns kein anderes Mittel übrig, als das Metall aus Chlorberyllium mit Natrium zu reduciren. Wie bekannt, ist Beryllium nach diesem Verfahren gewonnen von Wöhler<sup>1)</sup>, welcher bei der Reduction einen gewöhnlichen Platintiegel benutzte, und von Debray<sup>2)</sup>, welcher die Operation in einem Glasrohre unternahm, durch welches er

---

1) Pogg. Ann. XIII. p. 577.

2) A. a. O.

über zwei aus Thonerde und Kalk geformte und mit Natrium gefüllte Nachen gasförmiges Chlorberyllium mittelst eines Wasserstoffgasstromes leitete. Wir wiederholten Debray's Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass wir Nachen von Platin benutzten, fanden aber seine Darstellungsmethode des Metalls wenig annehmbar; man erhält nämlich theils sehr wenig von dem gewünschten Präparate und theils ist dasselbe stark mit Silicium und Platin verunreinigt. Das Glasrohr wird unvermeidlich angegriffen und auch das Platingefäss kann nicht dem Angriff der vorhandenen Agentien widerstehen.

Da diese Darstellungsart also erfolglos blieb, so gründeten wir auf die Beobachtung, dass das metallische Eisen unter den erwähnten Umständen das einzige Material ist, welches sowohl von Natrium als von Chlorberyllium nicht angegriffen wird, eine neue Methode zur Darstellung des Berylliums, welche erlaubt, dasselbe nicht nur in grösseren Quantitäten zu erhalten, sondern auch von solcher Reinheit, dass das gewonnene Präparat zur Bestimmung der Eigenschaften des Metalls geeignet wird.

Zu dem Zwecke benutzten wir einen auf der Drehbank geformten Cylinder aus weichem Eisen, welcher eine Länge von 130 mm, einen Durchmesser von 70 mm und eine Höhlung von 35 mm Diameter und 110 mm Tiefe hatte. Diesen starkwandigen hohlen Cylinder konnte man mit einer eisernen Schraube luftdicht verchiessen, in denselben wurde schmelzendes Chlorberyllium hineingegossen und ein cylindrisch gegossenes und von Naphta befreites Stück Natrium daraufgelegt. Die Mengen von Chlorberyllium und Natrium waren so gewählt, dass von dem letzteren ein geringer Ueberschuss vorhanden war. Darauf wurde der massive eiserne Schraubendeckel, welcher mit übergreifenden, genau auf den oben etwas conisch gedrehten Cylinder passenden Kanten versehen war, erwärmt aufgeschoben, wodurch ein vollständiger Luftabschluss erreicht wurde, und danach der ganze Apparat in einem Windofen bis auf Rothglühhitze erhitzt.

Als der Apparat nachher geöffnet wurde, fanden wir, dass die Umsetzung eine vollkommene gewesen, der Cylinder enthielt statt Chlorberyllium und Natrium eine aus Chlornatrium und Beryllium bestehende Masse; doch war überdies auch der geringe Ueberschuss von Natrium noch vorhanden. Als die geschmolzene Masse nämlich mit Wasser behandelt wurde, um das Kochsalz auszulösen, entwickelte sich viel Wasserstoffgas, welches auch Spuren von Phosphorwasserstoff enthielt; das metallische Beryllium, welches hauptsächlich in dem oberen Theile des Kochsalzes als ein Gewebe von meistens mikroskopischen Krystallen sich angesammelt hatte, blieb dabei zurück.

Das eiserne Gefäss war sichtbar ganz unverzehrt geblieben. Ein anderes Mal, als der Cylinder anhaltend bis zum Weissglühen erhitzt wurde, fand man dagegen die Wände desselben angegriffen und im unteren Theile der Schmelze eine schwere krystallinische Legirung von Beryllium mit Eisen, welche ein specifisches Gewicht von 4,387 hatte.

Da das Beryllium also bei Weissglühhitze sich mit Eisen legirt, so darf man bei der Darstellung des Grundstoffes nach unserem Verfahren die Hitze nicht zu hoch steigern; man erhitzt nur so lange bis der Apparat rothglühend wird. Die Reaction ist dann sicher vollendet.

### III. Eigenschaften des Metalls.

Das auf dem oben erwähnten Wege dargestellte Beryllium ist ein graues oder weisslich graues Metall von der Farbe des Stahles oder des Zinns. Es ist immer krystallisirt und kommt entweder in kleinen dünnen Flittern oder in krystallinischen Dendriten oder sogar in, für das blosse Auge deutlichen prismatischen Krystallen oder bisweilen auch zu kleinen Kugeln geschmolzen vor, von denen einige einen Durchmesser von 2 mm hatten. Das Metall ist sehr leicht. Das specifische Gewicht betrug bei  $+9^{\circ}\text{C}$ . 1,9101. Infolge seiner entschiedenen Neigung zur Krystallisation ist das Beryllium sehr hart und spröde. Die kleinen Kugeln zerspringen sehr leicht, wenn

man sie hämmert. An der Luft erleidet das Metall keine Veränderung. Der Schmelzpunkt desselben liegt sehr hoch; es schmilzt nämlich vor dem Gebläse nicht bei der Temperatur, bei welcher das Kochsalz leicht verflüchtigt wird. Erhitzt man das Metall in Sauerstoff oder in Schwefelgas, so bleibt es in der Rothglühhitze unangegriffen. Das von uns dazu angewandte Metallpulver zeigte nach den Versuchen ein beinahe völlig unverändertes Gewicht. Die in Schwefelgas geglühte Probe entwickelte zwar mit Chlorwasserstoffsäure, ausser Wasserstoff, auch deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff, was jedoch ausdem kleinen, unten näher berührten und unter diesen Umständen in Schwefeleisen übergeführten Eisengehalte des Metalls erklärlich ist. In der oxydirenden Flamme des Bunsen'schen Brenners überzieht sich das Beryllium mit weissem Oxyd und geht, wenn man kleine Krystalle dazu verwendet, allmählich vollkommen in Beryllerde über. Die auf diese Weise stattfindende Oxydation des Metalls geht jedoch ohne Schmelzen desselben und ohne jede Feuererscheinung vor sich. Wasser scheint Beryllium weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur zerlegen zu können. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure werden dagegen wie die alkalischen Hydrate davon sehr leicht zersetzt. Es entwickelt sich Wasserstoffgas, besonders stürmisch bei Erwärmen. Salpetersäure wirkt viel langsamer ein, auch wenn man sie in concentrirtem Zustande anwendet. Man erhielt auf diese Weise von dem Metalle nur einen äusserst kleinen, weissen, unlöslichen Rückstand, der aus Kieselsäure besteht. Ausserdem enthält das nach obiger Darstellungsmethode bereitete Berylliummetall ein wenig Eisen und eine nicht unbeträchtliche Quantität Beryllerde. Erhitzt man nämlich dasselbe in einem Strom von trockenem, reinem Chlorgas, so entstehen daraus unter lebhaftem Erglühen — bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Chlorgas nicht ein — theils weisse Krystalle von Chlorberyllium und ausserdem ein kleiner, rother Anflug von Eisenchlorid und theils bleibt eine weisse, feuerbeständige, in Chlor



unveränderliche Erde zurück, die sich als Beryllerde erwies. Von anderweitigen fremden Beimengungen aber war das von uns dargestellte Berylliummetall vollkommen frei.

Die unbedeutenden Spuren von Kieselsäure, welche das Metall enthält, rühren von der Einwirkung des Chlorberylliums auf das glühende Glasrohr her, worin das Chlorid bereitet wurde; das Glas bedeckt sich beim anhaltenden Glühen mit einem weissen Ueberzuge, der Beryllerde und Kieselsäure enthält, und nimmt dadurch ein porzellanartiges Aussehen an. Das Berylliumchlorid und das daraus gewonnene Metall werden mithin leicht durch etwas Kieselsäure verunreinigt. Wir werden unten [Analyse 3)] auf diesen Umstand weiter zurückkommen. In Bezug auf den Gehalt unseres Metalls an Eisen und Beryllerde, hatte man, infolge der Bereitungsart desselben mit Natrium in einem eisernen Gefässe, allen Anlass solche Beimengungen zu erwarten.

Die quantitative Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile des metallischen Berylliums wurde folgendermaassen ermittelt:

1) 0,2013 g des Metalls gaben nach Behandlung mit Salpetersäure theils einen weissen unlöslichen Rückstand von Kieselsäure, der 0,002 g wog, und theils eine Lösung, die nach Eindampfen und Weissglühen ein Gemenge von 0,508 gr Beryllerde und Eisenoxyd hinterliess.

2) 0,3932 g des Metalls, von verdünnter Schwefelsäure in einem Kohlensäurestrome gelöst, erforderten 1,40 cc einer Kaliumpermanganatlösung, wovon 100 cc 0,5873 g Eisen entsprachen.

3) Bei der quantitativen Bestimmung des Beryllerdegehaltes des Metalls begegnete man grossen Schwierigkeiten. Beim Erhitzen des in ein Porzellanschiffchen hineingebrachten Metalls in Chlorgas wird nämlich das Porzellan von dem gebildeten Chlorberyllium so stark angegriffen, dass die Glasur desselben vollkommen zerstört und von einer weissen, lockeren Kruste ersetzt wird, welche man mit einem Messer leicht von dem Schiffchen

trennen kann. Dieselbe enthält Beryllerde und Kieselsäure. Es ist mithin klar, dass man den auf diese Weise unternommenen Bestimmungen keinen Werth beimessen kann, und es blieb uns kein anderes Mittel übrig, als zu versuchen, das Metall in einem Platinschiffchen mit Chlor zu behandeln, da sowohl Glas wie Porzellan unter den erwähnten Umständen nicht widerstandsfähig sind. Aus mehreren so angestellten Versuchen, welche vollkommen exacte Bestimmung des Beryllerdegehaltes erlauben, ging zugleich deutlich hervor, dass das glühende Chlorberyllium mit dem Kaliumsilikat des Glases Chlorkalium und Berylliumsilikat bildet, denn man erhielt dabei einen im Chlorgas unveränderlichen gelben Ueberzug des Glases, welcher aus der, ungeachtet der Hitze, unvermeidlich gebildeten kleinen Quantität Platintetrachlorid und Chlorkalium entstanden sein muss und mithin Kaliumchloroplatinat war. Man kann daraus schliessen, dass das Berylliumchlorid beim Glühen mit Porzellan auch Chlorkalium und Berylliumsilikat gibt (siehe oben); ob ausserdem auch das im Porzellan vorhandene Aluminumsilikat dabei angegriffen wird unter Bildung von Chloraluminium und Berylliumsilikat, waren wir nicht im Stande zu erforschen. Unwahrscheinlich ist eine derartige Umsetzung indessen nicht, besonders wenn man sich erinnert, dass Chloraluminium weit flüchtiger ist, als Chlorberyllium. Jedenfalls glauben wir, man thut am besten, wenn man bei Darstellung des Chlorberylliums Porzellangefässe vermeidet.

Von unseren übereinstimmenden Versuchen den Berylliumgehalt des Metalls zu bestimmen, führen wir nur den folgenden an:

0,1772 g des Metalls wurden in einem Platinschiffchen abgewogen und in einem schwer schmelzbaren Glasrohre mit sauerstofffreiem, in grossen Quantitäten Schwefelsäure, dann mit Chlorcalcium und endlich mit Phosphorsäureanhydrid getrocknetem Chlorgase erhitzt; es blieb auf diese Weise ein Gemenge von Beryllerde, Kieselsäure

und fein zertheiltem Platinmetall in dem Schiffchen zurück. Dieses Gemenge wog 0,0295 g. Mit Kaliumbisulfat geschmolzen hinterliess dieselbe einen in Wasser unlöslichen Rückstand von 0,0118 gr Kieselsäure und Platin. Folglich hatte sich 0,0177 g Beryllerde als Kaliumberylliumsulfat gelöst. Die directe Bestimmung der gelösten Beryllerde nach Fällen der Lösung mit Ammoniak, Aussüssen mit Wasser, Trocknen und Glühen ergab 0,0165 g.

Das von uns dargestellte und zu den unten erwähnten Bestimmungen angewandte Berylliummetall hat also folgende procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	0,99
Eisen . . . . .	2,08
Beryllerde . . . . .	9,99
Beryllium . . . . .	86,94
	<hr/>
	100,00.

Berechnet man, wie viel Kieselsäure, Eisenoxyd und Beryllerde die in Analyse 1) angewandte Quantität der so zusammengesetzten Substanz liefern muss, so erhält man:

Kieselsäure . . . . .	0,00200
Eisenoxyd . . . . .	0,00598
Beryllerde, schon vorhanden . . . . .	0,02011
Beryllerde aus Beryllium . . . . .	0,47938
	<hr/>
	0,50747

während die in Analyse 1) wirklich gefundene Quantität der drei Oxyde 0,51000 g beträgt.

Wie oben schon erwähnt, wurde das specifische Gewicht dieses Gemenges von Beryllium mit Eisen, Kieselsäure und Beryllerde bei 9° C. zu 1,9101 gefunden. Nimmt man die specifischen Gewichte der Kieselsäure = 2,3, des Eisens = 7,5 und der Beryllerde = 3,0 an, so berechnet sich, wenn man das gefundene specifische Gewicht des unreinen Metalls auf das darin wirklich vorhandene reine Beryllium reducirt, das specifische Gewicht des reinen Berylliummetalls zu 1,64.

Dieser Theil unserer Untersuchung war schon im Anfang des vorigen Jahres zum Abschluss gebracht, es blieb uns damals nur übrig, die specifische Wärme des Metalls zu bestimmen, was wir mit den von Bunsen<sup>1)</sup> construirten Eiscalorimeter auszuführen beabsichtigten. Bei Benutzung von Bunsen's Versuchsmethode stiessen wir jedoch, trotz der genauesten Beobachtung seiner Vorschriften, auf unerwartete Schwierigkeiten, und nur darin liegt die Ursache, dass wir diese Untersuchung nicht schon vor einem Jahre vollenden konnten.

Bunsen umgibt sein Instrument mit reinem am besten frisch gefallenem Schnee. Bei Befolgung dieser Arbeitsmethode ist es uns leider nicht gelungen, annähernd richtige, weit weniger völlig exacte Bestimmungen zu gewinnen. Der kleine Quecksilberfaden des Scalenrohres wurde nämlich niemals stationär, obgleich wir während einer längeren Zeit unsere Versuche täglich erneuerten und dabei reinen, oft ganz frisch gefallenen Schnee und ausserdem ein sehr zweckmässiges Arbeitszimmer zu unserer Verfügung hatten. Der Grund einer solchen Inconstanz des empfindlichen Apparates scheint uns sehr klar. Der Schnee hat in der That nur selten genau die Temperatur  $\pm 0$  und ein mit diesem Medium unmittelbar umgebenes Calorimeter kann nicht die für sein Gleichgewicht durchaus nothwendige Temperatur  $\pm 0$  erhalten.

Vor einiger Zeit haben indess Schuller und Wartha<sup>2)</sup> vorgeschlagen, das Bunsen'sche Eiscalorimeter in Wasser von  $\pm 0$  statt in Schnee zu bringen. Wir haben bei unseren Untersuchungen den von ihnen construirten Thermostat mit bestem Erfolge benutzt, aber wandten im übrigen die Methode von Bunsen unverändert an. Um indessen bei der grossen Zerbrechlichkeit des Instrumentes Unglücksfälle möglichst zu verhüten, haben wir unseren Apparat nur etwas verschieden und,

---

1) Pogg. Ann. CXLI. p. 1.

2) Ber. d. chem. Ges. VIII. p. 1011; Wied. Ann. II. p. 359.

wie wir glauben, zweckmässig in der Weise eingerichtet, dass wir in dem, der Glasglocke des Thermostats genau angepassten und über dieselbe übergreifenden, mit zwei Tubulaturen für die Calorimeterröhre versehenen Zinkblechdeckel selbst dem gläsernen Instrumente eine möglichst feste Stellung gaben. Wir erreichten dies sehr leicht, indem wir an der unteren Seite des Deckels drei Messingstäbe anlötheten, an deren Enden eine Korkscheibe anschraubten, in deren Vertiefung das gläserne Calorimeterrohr ruhte, und endlich indem wir die Tubulaturen mit genau passenden, dünnen Korklamellen dichteten. In Betreff der übrigen Anordnung des von uns benutzten Thermostats können wir auf die Abhandlung Schuller's und Wartha's und in Betreff des Calorimeters und der Ausführung unserer Bestimmungen auf Bunsen's Arbeit verweisen.

Umgibt man das so im Thermostate vorgerichtete Instrument in einem grossen Gefässe mit Schnee oder zerkleinertem Eise und füllt jeden Tag den davon weggeschmolzenen Theil in geeigneter Weise nach, so wird der Ausschlag des Quecksilberfadens völlig constant und ändert sich auch innerhalb einiger Tage nicht um einen Scalentheil, sofern die Zimmertemperatur zwischen  $0^{\circ}$  bis  $2,5^{\circ}$  C. liegt. Demzufolge brauchten wir bei mehreren der unten angeführten Bestimmungen, wie man ersieht, keine Correctionen für den Scalengang zu machen; der Quecksilberfaden blieb oft vor wie nach dem Versuche völlig stationär. Ist aber die Temperatur der Umgebung höher als  $2,5^{\circ}$  C., so lässt sich der Einfluss derselben auf das Instrument bemerken. Der Quecksilberfaden zieht sich dann immer zurück, aber nur äusserst langsam.

Zunächst sind die Beobachtungselemente unserer Versuche über Wasser und über die von uns stets benutzte Glassorte anzuführen.

	Glas.		Wasser.	
	Vers. I.	Vers. II.	Vers. I.	Vers. II.
Gewicht der Substanz . .	0,8463	0,8463	0,3164	0,3164
Gewicht der Glashülle . .	—	—	0,6022	0,6022
Gewicht der Platinbelastung	—	—	0,5095	0,5095
Erhitzungstemperatur . . .	100°	100°	100°	99,9°
Dauer des Versuchs . . .	60'	60'	60'	60'
Scalengang vor dem Vers. 60'	0	0	+0,85	0
Scalengang nach dem Vers. 60'	0	+1,53	+3,00	+1,50
Scalausschlag . . . .	292,24	292,86	786,69	785,21

Daraus berechnet man, dass die Wärmemenge, welche 1 g der untersuchten Substanzen bei der Abkühlung von +1° auf 0° abgibt, entspricht:

für Glas aus Vers. I 3,4531 Scalentheilen,

„ „ II 3,4515 „

im Mittel 3,4523 Scalentheilen; die spec.

Wärme also = 0,1987;

für Wasser aus Vers. I 17,3865 Scalentheilen,

„ „ II 17,3575 „

im Mittel 17,3720 Scalentheilen = 1 Calorie.

(Derselbe Werth für Platin = 0,5628 Scalentheile, auf Grund der spec. Wärmebestimmung von Regnault).

Um die spec. Wärme des metallischen Berylliums kennen zu lernen, war es ferner durchaus nöthig, die exacte spec. Wärme der Beryllerde experimentell zu bestimmen, da unser Untersuchungsmaterial ungefähr 10 Proc. davon enthielt. Nach einer Angabe von Clarke<sup>1)</sup> hat Herrmann dieselbe schon längst zu 0,2637 gefunden. Da wir indessen diesem Werthe kein Vertrauen schenken konnten, so wiederholten wir die Bestimmung mit unserem Apparate und wandten dazu eine vollkommen reine Erde an, welche durch Füllen einer wässrigen Lösung des sublimirten Chlorids mit Ammoniak, Aussüssen mit Wasser, Trocknen und Weissglühen dargestellt wurde. Wir geben hier die Beobachtungselemente unserer Versuche darüber an:

1) „Constants of Nature“. 1877.

	Beryllerde.	
	Vers. I.	Vers. II.
Gewicht der Substanz . . . . .	0,3335	0,3335
Gewicht der Glashülle . . . . .	0,5579	0,5579
Gewicht der Platinbelastung . . . . .	0,8769	0,8769
Erhitzungstemperatur . . . . .	100°	100°
Dauer des Versuchs . . . . .	60'	60'
Scalengang vor dem Versuche 60' . .	+1,07	+3,4
Scalengang nach dem Versuche 60' . .	+5,0	+2,2
Scalenausschlag . . . . .	387,83	388,36

Die Rechnung gibt: 1 g Beryllerde entspricht bei der Abkühlung von +1° auf 0°:

nach Versuch I . . 4,2819 Scalentheilen,

„ „ II . . 4,3046 „

im Mittel . . 4,2932 „

und die spec. Wärme der Beryllerde wird somit = 0,2471.

Die spec. Wärme der Kieselsäure ist durch Regnault's Bestimmung zu 0,1913 und die des Eisens gleichfalls zu 0,1138 gefunden. Mithin waren uns alle Werthe bekannt, die wir zur Feststellung desselben Werthes für unser Metall kennen mussten und man konnte also zu diesen Bestimmungen endlich schreiten. Die Beobachtungselemente der vier, mit zwei verschiedenen Quantitäten des Metalles angestellten Versuche sind folgende:

	Unreines Berylliummetall.			
	Vers. I.	Vers. II.	Vers. III.	Vers. IV.
Gewicht der Substanz . . .	0,2997	0,2997	0,2833	0,2833
Gewicht der Glashülle . . .	0,3910	0,3910	0,6869	0,6869
Gewicht der Platinbelastung .	1,0053	1,0053	1,6546	1,6546
Erhitzungstemperatur . . .	100°	100°	100°	100°
Dauer des Versuchs . . .	60'	60'	60'	60'
Scalengang vor dem Versuche	0	0	0	0
Scalengang nach dem Versuche	0	0	0	0
Scalenausschlag . . . . .	392,78	394,29	516,17	518,49

Bei der Abkühlung von  $100^{\circ}$  auf  $0^{\circ}$  gaben, wie die Rechnung zeigt, die untersuchten Metallquantitäten folgende Wärmemengen ab:

0,2997 g	0,2833 g
nach Vers. I 11,583 Cal.	nach Vers. III 10,702 Cal.
„ „ II 11,670 „	„ „ IV 10,835 „

Vertheilt man die Wärmemengen auf die verschiedenen Bestandtheile des untersuchten Gemisches von Beryllium, Beryllerde, Eisen und Kieselsäure, so erhält man:

	Versuch I.	Versuch II.
0,2997 g = Kieselsäure 0,00297 g,	0,057 Cal.,	0,057 Cal.
Eisen . . . 0,00623 „	0,071 „	0,071 „
Beryllerde . 0,02994 „	0,740 „	0,740 „
Beryllium . 0,26056 „	10,715 „	10,802 „
	<hr/>	<hr/>
0,29970 g,	11,583 Cal.,	11,670 Cal.

	Versuch III.	Versuch IV.
0,2833 g = Kieselsäure 0,00280 g,	0,053 Cal.,	0,053 Cal.
Eisen . . . 0,00589 „	0,067 „	0,067 „
Beryllerde . 0,02830 „	0,699 „	0,699 „
Beryllium . 0,24631 „	9,883 „	10,016 „
	<hr/>	<hr/>
0,28330 g,	10,702 Cal.,	10,835 Cal.

Aus den verschiedenen Versuchen geht also folgende spec. Wärme des reinen Berylliums hervor und je nachdem man diesem Grundstoffe das Atomgewicht 9,2 oder 13,8 gibt, wird die Atomwärme des Metalls durch die anbei stehenden Zahlen ausgedrückt:

	Spec. Wärme.	Atomwärme.	
		Be=9,2.	Be=13,8.
aus Versuch I	0,4112 . . . .	3,78 . . . .	5,68
„ „ II	0,4146 . . . .	3,81 . . . .	5,72
„ „ III	0,4012 . . . .	3,69 . . . .	5,54
„ „ IV	0,4046 . . . .	3,74 . . . .	5,61
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
im Mittel	0,4084 . . . .	3,75 . . . .	5,64

Dem Dulong-Petit'schen Gesetze gemäss, welches die Forderung aufstellt, dass die Atome aller einfachen Körper



genau dieselbe Wärmecapacität haben, muss man also annehmen, dass das metallische Beryllium mit dem Atomgewicht:

Be = 13,8, spec. Wärme = 0,4084, Atomwärme 5,64

nicht den Metallen der Magnesiumreihe, sondern vielmehr den Grundstoffen der Aluminiumgruppe anzureihen ist und zwar steht es unter den letzteren denen am nächsten, welche nur als ein combinirtes sechswerthiges Doppelatom in Verbindungen eintreten können (Aluminium, Yttrium, Erbium, Lanthan). Sein einziges Oxyd hat nämlich die ihm von Berzelius schon 1815 gegebene und nachher von ihm immer aufrecht gehaltene Zusammensetzung:



#### IV. Kritische Uebersicht.

In der Abtheilung I haben wir gezeigt, wie im Laufe dieses Jahrhunderts die Ansichten über das Atomgewicht oder die Valenz des Berylliums gewechselt haben. In der That musste auch das chemische Verhalten des Metalls in vieler Hinsicht räthselhaft erscheinen, solange die Aufmerksamkeit der Chemiker noch ausschliesslich darauf gerichtet war, Aehnlichkeiten des Berylliums mit den Grundstoffen der Magnesiumreihe einerseits und mit dem Aluminium, Chrom und Eisen andererseits aufzufinden. Sehr scharfsinnig hat indessen Debray in seiner oben erwähnten Abhandlung schon 1855 nicht nur die Ursache unserer mangelhaften Einsicht in die Natur des fraglichen Elementes erkannt, sondern auch die Quelle errathen, aus welcher der fehlende Aufschluss darüber zu erwarten sei. Wir entlehnen aus seiner Abhandlung folgende sich darauf beziehende Schlussworte:

„Pour arriver à une conclusion sérieuse, il faudrait connaître sans doute des corps présentant avec la glucine et les oxydes connus des analogies plus tranchées que celle qu'on observe entre cette base et ces oxydes.“

„L'étude des métaux rares apprêtera certainement de

nouveaux éléments à une question que je ne puis qu'effleurer en ce moment.“

Es fehlten damals die nöthigen Anhaltspunkte für die richtige Auffassung des chemischen Charakters des Berylliums, welche erst vor einigen Jahren durch umfassende Untersuchungen über die seltenen Elemente, Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan und Didym, hauptsächlich durch die Arbeit von Cleve<sup>1)</sup>, für die Wissenschaft erworben sind. Man kann zwar wie Debray das Beryllium als ein vermittelndes Glied zwischen die Magnesium- und die Aluminiumgruppe stellen, mit noch grösserem Rechte stellt man, wie es uns scheint, diesen Grundstoff zwischen die Metalle der letzteren Gruppe und die Gadolinit- und Ceritmetalle. Es gibt in dem ganzen chemischen Verhalten des Berylliums nichts, was von diesem Gesichtspunkte aus nicht vollkommen normal erscheint.

Jetzt, nachdem die Eigenschaften und Zusammensetzung der reinen Verbindungen von Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan, Didym genau bekannt sind und die im Heidelberger Laboratorium ausgeführte spec. Wärmebestimmung der drei letzten Metalle die schon nach den Untersuchungen ihrer Verbindungen aufgestellte Ansicht über die Atomgewichte und Valenz dieser Metalle bestätigt haben, kann es nicht befremden:

dass einem Sesquioxyd, wie der Beryllerde, ausgeprägte basische Eigenschaften zukommen können, und dass die Beryllerde ein Aluminat von der Zusammensetzung des Chrysoberylls  $\text{Be}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{Al}^2\text{O}^3$  bildet;

dass die Erde als Hydrat gefällt Kohlensäure aufnimmt, Carbonate und selbst Doppelcarbonate zu bilden im Stande ist, weil die seltenen Erden genau dieselben Eigenschaften besitzen. Schon das Vorkommen der Beryllerde in der Natur als Begleiterin der seltenen Erden, sowie der süssliche Geschmack ihrer löslichen Salze deutet

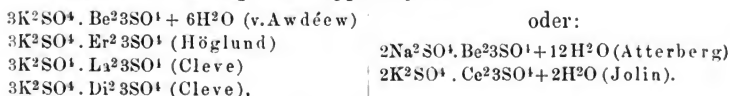
---

1) Bihang till Sv. Vetensk. Akad. handl. 1874.

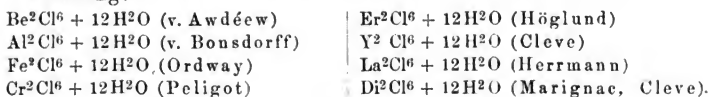
auf die nahe Verwandtschaft derselben mit Ytter-, Erbin-, Cer-, Lanthan-, Didymerde;

dass dem Berylliumhydrat die Eigenschaft zukommt, Ammoniumsalze zu zersetzen (welche früher so auffallend erschien, obschon bewiesen wurde, dass auch die Thonerde dies im geringen Grade vermag), da dieselbe Eigenschaft sich auch bei den Hydraten von Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan, Didym wiederfindet;

dass die Beryllerde keinen Alaun bilden kann, welchen Umstand man bisher gewohnt war als einen wichtigen Grund gegen die Formel  $\text{Be}^2\text{O}^3$  anzuführen; die Berylliumdoppelsulphate finden jetzt, als vollkommene Gegenstücke der Doppelsulphate von den Gadolinit- und Ceritmetallen, ihre hinlängliche Erklärung, nachdem es bewiesen ist, dass ein stark basisches Sesquioxid durchaus nicht alaunbildend zu sein braucht. Man vergleiche die Zusammensetzung der Doppelsulphate:

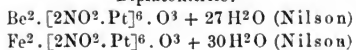


Auch die krystallisirten wasserhaltigen Chlorverbindungen zeigen eine ganz übereinstimmende Zusammensetzung:

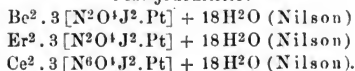


Ferner finden unter den neulich untersuchten Platonitriten und -jodonitriten, wie schon in der Einleitung bemerkt ist, die Berylliumsalze ihren natürlichen Platz neben denen der übrigen Sesquioxyde:

Diplatonitrite:

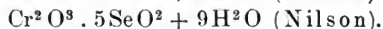
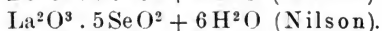
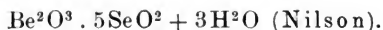


Platojodonitrite:



In der historischen Abtheilung ist schon erwähnt, dass man aus der Zusammensetzung von zwei Seleniten Gründe

für die Bivalenz des Berylliums finden kann. Andererseits erinnern wir an eine nicht weniger bedeutungsvolle Uebereinstimmung folgender Verbindungen von einer Sättigungsstufe, die sich bei keinem einzigen Salze der bivalenten Metalle wiederfindet und welche für die Formel  $\text{Be}^2\text{O}^3$  spricht:



Dagegen fehlt für die Beryllerde das für die Sesquioxide sonst so charakteristische Selenit:



ein Salz, welches doch weder Thon- noch Lanthanerde zu bilden vermag; das Fehlen der entsprechenden Berylliumverbindung wird dadurch weniger befremdend.

Weitere Aehnlichkeiten hier hervorzuheben ist wohl nicht nöthig; die oben angegebenen dürften genügen. Doch darf man die in den angeführten Verbindungen sehr auffallende Analogie des Berylliums mit den übrigen sesquioxymbildenden Metallen durchaus nicht so auffassen, als ob dieselbe auf einer vorhandenen Isomorphie gegründet wäre. Nachdem nämlich das angebliche, von Klatzo beschriebene Zusammenkrystallisiren des Berylliumsulfats mit den Sulfaten des Magnesiums, Mangans, Zinks, Eisens und Kupfers, wie schon erwähnt, von Marignac und Atterberg als vollkommen unbegründet zurückgewiesen worden, ist keine wirkliche Isomorphie des Berylliums mit irgend einem anderen Grundstoffe unseres Wissens constatirt, wenn man als solche nicht etwa die annähernde Uebereinstimmung der Krystallformen der Thon- und Beryllerde, welche sowohl H. Rose als Ebelmen beobachtet haben, ansehen will.

Das Metall nimmt also noch heute in der Reihe der Elemente einen ziemlich vereinzeltten Platz ein. Ohne durch Isomorphie mit irgend einem Grundstoffe der einen

oder anderen Klasse verbunden zu sein, bleibt es seinen Eigenschaften gemäss zwischen dem Aluminium und den seltenen Erdmetallen stehen. Die Aehnlichkeit mit den letzteren haben wir oben anzudeuten versucht; die wohlbekannte und so oft vorher von Berzelius u. a. besprochene Analogie desselben mit Aluminium brauchen wir nur in aller Kürze zu erwähnen. Wir erinnern also nur:

an die übereinstimmende Krystallform, die die Thonerde mit der Beryllerde zeigt;

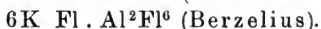
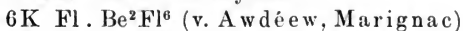
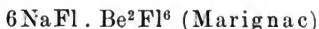
an die Flüchtigkeit des Chlorids;

an die Dissociation des Chlorids in wässriger Lösung, in welcher es als salzsaure Beryllerde und nicht als Chlorberyllium vorhanden sein muss, wie es aus dem electrolytischen Verhalten der wasserhaltigen Lösung des Chlorids (siehe oben) deutlich hervorgeht;

an die grosse Neigung der Erde, basische Salze zu bilden, und an den Umstand, dass dieselben zum Theil in Wasser löslich sind;

an die Eigenschaft der Beryllerde, nach Glühen in Säuren unauflöslich zu sein.

Endlich wollen wir auch noch die Aufmerksamkeit auf die übereinstimmende Zusammensetzung der Doppelfluoride von Beryllium und Aluminium lenken:



Bezüglich der Gründe für die Zweiwertigkeit des Berylliums, insofern sie nicht oben in der Literaturübersicht schon besprochen sind, ist es uns nicht entgangen, dass die von uns behauptete Ansicht über das wahre Atomgewicht und die chemische Natur des Metalls dem sogenannten periodischen Gesetz widerspricht, welches Mendeléeew für sämtliche Elemente entworfen hat, und zwar nicht allein, weil das Metall, wenn  $\text{Be} = 13,8$ ,

sich schwerlich in das Mendeléeew'sche System einpassen lässt, sondern auch deshalb, weil das Element mit dem Atomgewichte = 9,2, wie das periodische Gesetz es erfordert, dann in dem System fehlen würde und vielleicht noch zu entdecken wäre. Wir können doch hier die Bemerkung nicht unterdrücken, dass es auch schwierig bleiben dürfte, in das fragliche System die Gadolinit- und Ceritmetalle so hineinzufügen, dass deren Verwandtschaft untereinander und mit den übrigen, ihnen am nächsten stehenden Grundstoffen durch ihre Stellung deutlich ausgedrückt werden kann.

Die physikalischen Eigenschaften des Berylliums und der Beryllerde zeugen unwiderleglich dafür, dass sein Atomgewicht zu 13,8 und nicht zu 9,2 anzunehmen und dass die Erde ein Sesquioxyd ist. Beweise dafür sind:

1) Die Uebereinstimmung der Molecularvolumina von Thon- und Beryllerde

$$\text{für } \text{Be}^2\text{O}^3 = 25,20, \quad \text{Al}^2\text{O}^3 = 25,75.$$

Wenn  $\text{Be} = 9,2$ , würde das Molecularvolumen der Erde = 8,4 sein, ein Volumen, das im Bereich der Chemie ohne Beispiel wäre.

2) Die Molecularwärme der Beryllerde; nach unserer Bestimmung ist die spec. Wärme der Erde = 0,2471. Die Molecularwärme derselben wird demnach ziemlich übereinstimmend mit der der Thonerde, oder

$$\text{für } \text{Be}^2\text{O}^3 = 18,68, \quad \text{Al}^2\text{O}^3 = \begin{cases} 20,3 & (\text{Neumann}). \\ 22,3 & (\text{Regnault}). \end{cases}$$

Die Formel  $\text{BeO}$  würde dagegen die anomale Zahl 6,23 erfordern, während die niedrigste Molecularwärme irgend eines Monoxyds = 9,8 ist (siehe Gmelin-Kraut's Handb.).

3) Das Atomvolumen des metallischen Berylliums, welches nach der von uns angestellten Dichtigkeitsbestimmung, wenn das Atomgewicht = 13,8

$$\text{für } \text{Be} = 8,41$$

wird, also übereinstimmend mit den Atomvolumina

$$\text{für } \text{Fe} = 7,20, \quad \text{Cr} = 7,20, \quad \text{Al} = 10,32.$$

Dagegen ist, wenn  $\text{Be} = 9,2$  angenommen wird, das Atomvolumen  $= 5,73$ , also niedriger, als das Volumen irgend eines anderen Elementes mit Ausnahme von Bor und einer Modification des Kohlenstoffs (Diamant).

4) Die Atomwärme des metallischen Berylliums, welche nach unserer Bestimmung, wenn das Atomgewicht  $= 13,8$ , der von Aluminium nahe kommt:

$$\text{für Be} = 5,64, \quad \text{Al} = \begin{cases} 5,53 \text{ (Kopp)}, \\ 5,87 \text{ (Regnault)}, \end{cases}$$

während ein zweiwerthiges Beryllium, wie wir oben gezeigt haben, die anomale Atomwärme  $= 3,75$  haben muss.

Man kann dagegen nicht einwenden, dass einige Grundstoffe mit niedrigen Atomgewichten wirklich eine sehr geringe Atomwärme haben (Kiesel, Kohlenstoff, Bor), denn es ist kein metallisches Element bekannt, welches dem Dulong-Petit'schen Gesetze nicht folgt.

Ueberall, wo es sich um die Feststellung des Atomgewichts der Elemente handelt, ist das genannte Gesetz für die moderne Chemie das criterium veri geworden. Auch wir haben, darauf gestützt, als Resultat unserer Untersuchung dem Beryllium das Atomgewicht 13,8 und der Beryllerde die Formel  $\text{Be}^2\text{O}^3$  zuerkannt, in Uebereinstimmung mit der schon vor 63 Jahren ausgesprochenen Ansicht von Berzelius.

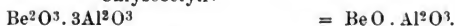
Es ist so oft von den Verfassern, welche sich mit der Chemie der Berylliumverbindungen beschäftigten, die Behauptung wiederholt worden, dieselben liessen sich in einfacheren Formeln schreiben, wenn die Beryllerde zu  $\text{BeO}$ , als wenn sie zu  $\text{Be}^2\text{O}^3$  angenommen wird, so dass dieser Irrthum fast eine Tradition in der Wissenschaft zu werden droht. Damit Jedermann sich überzeugen kann, wie es sich in der That damit verhält, geben wir im folgenden Anhang eine

## Uebersicht aller wohl charakterisirter Berylliumverbindungen

sowohl in der einen als in der anderen Schreibweise; die Formeln, welche in einer Hinsicht für die Frage bedeutungsvoll erschienen, sind darin cursiv gedruckt.

### Natürliche Berylliumverbindungen.

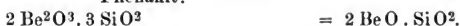
#### Chrysoberyll:



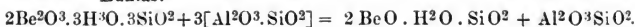
#### Smaragd:



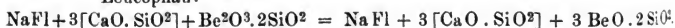
#### Phenakit:



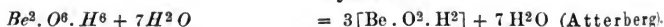
#### Euklas:



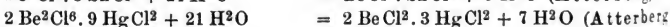
#### Leucophan:



#### Hydrate.



### Haloidverbindungen.



### Sauerstoffsalze.





$\text{Be}^2. 3 \text{SO}^4 + 12 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Be} \cdot \text{SO}^4 + 4 \text{H}^2\text{O}$ (v. Awdéew).
$\text{Be}^2. 3 \text{SO}^4 + 21 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Be} \cdot \text{SO}^4 + 7 \text{H}^2\text{O}$ (Klatzo).
$2 \text{Be}^2 \text{O}^3. 3 \text{SO}^3 + 9 \text{H}^2\text{O}$	$= 2 \text{BeO} \cdot \text{SO}^3 + 3 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$\text{Be}^2 \text{O}^3. \text{SO}^3 + 4 \text{H}^2\text{O}$	$= 3 \text{BeO} \cdot \text{SO}^3 + 4 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$3 \text{Be}^2 \text{O}^3. \text{SO}^3 + 15 \text{H}^2\text{O}$	$= 8 \text{BeO} \cdot \text{SO}^3 + 13 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$3 \text{K}^2 \text{SO}^4. \text{Be}^2 3 \text{SO}^4 + 6 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{K}^2 \text{SO}^4. \text{BeSO}^4 + 2 \text{H}^2\text{O}$ (v. Awdéew).
$6 \text{K}^2 \text{SO}^4 \} . \text{Be}^2 3 \text{SO}^4 + 12 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{K}^4 \text{H}^2 3 \text{SO}^4. \text{BeSO}^4 + 4 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$3 \text{H}^2 \text{SO}^4 \}$	
$2 \text{Na}^2 \text{SO}^4. \text{Be}^2 3 \text{SO}^4 + 12 \text{H}^2\text{O}$	$= 2 \text{Na}^2 \text{SO}^4. 3 \text{BeSO}^4 + 12 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$3 \text{Am}^2 \text{SO}^4. \text{Be}^2 3 \text{SO}^4 + 6 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Am}^2 \text{SO}^4. \text{BeSO}^4 + 2 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$2 \text{Be}^2 3 \text{SeO}^4 + 12 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Be} \cdot \text{SeO}^4 + 4 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$\text{Be}^2 \text{O}^3. 2 \text{SeO}^2 + 6 \text{H}^2\text{O}$	$= 3 \text{BeO} \cdot 2 \text{SeO}^2 + 6 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$2 \text{Be}^2 \text{O}^3. 3 \text{SeO}^2 + 12 \text{H}^2\text{O}$	$= 2 \text{BeO} \cdot \text{SeO}^2 + 4 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$5 \text{Be}^2 \text{O}^3. 6 \text{SeO}^2 + 30 \text{H}^2\text{O}$	$= \begin{cases} 7 \text{BeO} \cdot 3 \text{SeO}^2 + 14 \text{H}^2\text{O} & \text{(Atterberg).} \\ 5 \text{BeO} \cdot 2 \text{SeO}^2 + 10 \text{H}^2\text{O} & \text{(Nilson).} \end{cases}$
$\text{Be}^2 \text{O}^3. 3 \text{SeO}^2 + 6 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{BeO} \cdot \text{SeO}^2 + 2 \text{H}^2\text{O}$ (Nilson).
$\text{Be}^2 \text{O}^3. 5 \text{SeO}^2 + 3 \text{H}^2\text{O}$	$= 5 \text{BeO} \cdot 8 \text{SeO}^2 + 5 \text{H}^2\text{O}$ (Nilson).
$\text{Be}^2 \text{O}^3. 6 \text{SeO}^2 + 3 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{BeO} \cdot 2 \text{SeO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ (Nilson).
$\text{Be}^2 \text{O}^3. 7 \text{SeO}^2 + 5 \text{H}^2\text{O}$	$= 3 \text{BeO} \cdot 7 \text{SeO}^2 + 5 \text{H}^2\text{O}$ (Nilson).
$\text{Be}^2 \text{O}^3. 9 \text{SeO}^2 + 6 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{BeO} \cdot 3 \text{SeO}^2 + 2 \text{H}^2\text{O}$ (Nilson).
$\text{Be}^2 \text{O}^3. 3 \text{CO}^2 + 12 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{BeO} \cdot \text{CO}^2 + 4 \text{H}^2\text{O}$ (Klatzo).
$\text{Be}^2 \text{O}^3. \text{CO}^2$	$= 3 \text{BeO} \cdot \text{CO}^2$ (Parkman).
$\text{Be}^2. [2 \text{NO}^2. \text{Pt}]^6. \text{O}^3 + 27 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Be} [2 \text{NO}^2. \text{Pt}]^2. \text{O} + 9 \text{H}^2\text{O}$ (Nilson).
$\text{Be}^2. 3 [\text{N}^2 \text{O}^4 \text{I}^2 \text{Pt}] + 18 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Be} [\text{N}^2 \text{O}^4 \text{I}^2 \text{Pt}] + 6 \text{H}^2\text{O}$ (Nilson).
$\text{Be}^2. 2 \text{PO}^4 + 7 \text{ oder } 6 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Be}^3. 2 \text{PO}^4 + 7 \text{ oder } 6 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$\text{Be}^2 \text{H}^3. 3 \text{PO}^4 + 9 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{BeH} \cdot \text{PO}^4 + 3 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$\text{Be}^4. 3 \text{P}^2 \text{O}^7 + 15 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Be}^2. \text{P}^2 \text{O}^7 + 5 \text{H}^2\text{O}$ (Scheffer).
$\text{Be}^2. 2 \text{AsO}^4 + 6 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{Be}^3. 2 \text{AsO}^4 + 6 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).
$\text{Be}^2 \text{H}^3. 3 \text{AsO}^4 + 6 \text{H}^2\text{O}$	$= \text{BeH} \cdot \text{AsO}^4 + 2 \text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).

Upsala, Universitätslaboratorium, 1. April 1878.

## X. Zur Geschichte der Erfindung der Pendeluhr; von E. Gerland.

Unter Pendeluhr hat man ein Uhrwerk zu verstehen, dessen Gang ein Pendel regulirt, welches von der das Uhrwerk treibenden Kraft in Bewegung gehalten wird. Der Ruhm der Erfindung der Pendeluhr gebührt also

nicht demjenigen, welcher das Pendel zuerst mit einem Zählwerk verband, sondern dem, welcher gleichzeitig dafür sorgte, dass ihm bei jeder Schwingung die während derselben verlorene Kraft wieder ersetzt wurde. Dass diese namentlich für die Entwicklung der Astronomie so wichtige Erfindung um die Mitte des 17. Jahrhunderts gelang, ist allgemein bekannt und anerkannt. Wem wir sie aber verdanken, darüber gehen die Ansichten der Forscher, obwohl es neuerdings an Schriften über diesen Gegenstand durchaus nicht gefehlt hat, noch sehr auseinander. Während der Herausgeber der gesammelten Werke Galilei's E. Albèri<sup>1)</sup>, und mit ihm C. v. Gebler<sup>2)</sup>, der Verfasser der neuesten deutschen Schriften über das Leben des grossen Florentiners für diesen das Verdienst der Erfindung in Anspruch nehmen, geben der Holländer J. H. van Swinden<sup>3)</sup> und der Deutsche S. Günther<sup>4)</sup> wohl zu, dass Galilei das Pendel zuerst mit einem Zählwerk verbunden habe, halten aber für den eigentlichen Erfinder der Pendeluhr den Holländer Huygens. Der Schweizer R. Wolf<sup>5)</sup> endlich schreibt dem Schweizer Bürgi die wichtige Erfindung zu. Unter diesen Umständen dürfte es von Interesse sein, die Frage nach dem Erfinder der Pendeluhr nochmals einer eingehenden Betrachtung zu unterwerfen und zu untersuchen, ob die vorhandenen Quellen eine endgültige Beantwortung derselben gestatten oder

---

1) *Le Opere di Galileo Galilei, Prima Edizione completa condotta sugli Autentici Manoscritti Palatini.* Firenze. 1856.

2) *Galileo Galilei und die Römische Curie nach den authentischen Quellen.* Stuttgart 1876.

3) *Verhandeling over Huygens als uitvinder der slinger-uurwerken. Verhandelingen der eerste klasse van het kon. Nederl. Instituut van wetenschappen.* 3. deel. Amsterdam 1817.

4) *Vermischte Untersuchungen zur Geschichte der mathematischen Wissenschaften.* Leipz. 1876. Kap. VII. Quellenmässige Darstellung der Erfindungsgeschichte der Pendeluhr bis auf Huyghens. p. 308—344.

5) *Astronom. Mitth. XXXIII. Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich.* 18. Jahrg. Zürich 1873. p. 118 ff. und mit noch grösserer Bestimmtheit in: *Geschichte der Astronomie.* München 1877. p. 369 ff.

nicht. Diesen Versuch zu machen ist der Zweck dieser Zeilen.

Was zunächst die zu Gunsten Bürgi's erhobenen Ansprüche anlangt, so gründet Wolf dieselben auf eine Stelle eines in der ständischen Landesbibliothek zu Cassel befindlichen Manuscriptes von Rothmann, dem Hofastronomen des Landgrafen Wilhelm IV. von Hessen, welches unter anderem eine Beschreibung der auf der Sternwarte des fürstlichen Astronomen vorhandenen Instrumente enthält, und auf einen Bericht über drei in der Schatzkammer in Wien befindliche alte Kunstuhren, welchen E. Weiss an Wolf gesendet hat.

In dem Rothmann'schen Manuscripte befindet sich die Angabe, dass unter den vom Landgrafen und ihm benutzten Instrumenten sich drei Uhren befunden haben, deren eine genauer beschrieben wird. Bei dieser Gelegenheit sagt Rothmann: „*Libramentum etiam*<sup>1)</sup> seu (si Germanica vox graece reddenda est) *ἄπαιμα* non vulgari sed singulari et noviter invento modo hinc inde impellitur, singulumque ejus momentum exprimit singulum secundum minutum.“ Aus diesen Worten, welche Wolf<sup>2)</sup> in Uebersetzung citirt, geht nun nach seiner Ansicht „jedenfalls hervor, dass Letzterer, Bürgi, schon in den achtziger Jahren des sechszehnten Jahrhunderts eine Secunden schlagende Uhr erstellt hatte, — auch wüsste ich mir nicht zu denken,“ fährt er fort, „auf was obige Beschreibung passen würde, als auf ein Secundenpendel. Wenn dies aber seine Richtigkeit haben sollte, so wäre somit Bürgi nicht nur der erste Ersteller der Pendeluhr, sondern wahrscheinlich sogar der erste Entdecker des Isochronismus des Pendels, welchen man sonst immer gewohnt war, dem Jahre 1583 als eine Entdeckung von Galilei beizuschreiben.“

Dieser Ansicht scheinen indessen die von Rothmann gewählten Ausdrücke *Libramentum* und *ἄπαιμα* entgegen-

1) So muss anstatt est gelesen werden, wie Wolf thut.

2) A. a. O. p. 122.

zustehen, welche Wolf ja auch mit „Unruhe oder Balancier“ übersetzt, was freilich richtiger „Balancier oder Unruhe“ heissen möchte. Was bewog aber den hessischen Astronomen das griechische Wort anzuwenden, dessen Einführung noch besonders zu entschuldigen er für nöthig hält? Ganz gewiss doch wohl der Umstand, dass ihm für das deutsche Wort kein passendes lateinisches zu Gebote stand. Machte ferner die Bezeichnung des neuen Apparats Schwierigkeiten, so werden wir wohl annehmen dürfen, dass er sie mit Hülfe eines allgemein bekannten erklärte. Diese beiden Umstände sprechen mit Sicherheit dafür, dass er den Apparat anders bezeichnet haben würde, wenn es ein Pendel gewesen wäre. Solche hatte er täglich vor Augen, da sie zur Einstellung der damaligen astronomischen Apparate dienten. Auch redet er genug davon. So findet sich z. B. noch auf derselben Seite des Manuscripts bei der Beschreibung des Quadranten die Stelle: „Ideo autem tres tantum pedes sunt, quoniam quatuor aut plures ad expeditam et facilem Quadrantis in sua perpendiculara per cochleas diductionem sunt inapti et inidonei“, und ebenso redet Rothmann im folgenden Abschnitt mehrfach von den zur Einstellung des Quadranten dienenden „perpendicularis“, so dass man diese Bezeichnung wohl auch zur Erklärung jenes Apparates hätte erwarten dürfen, wenn derselbe ein Pendel gewesen wäre. Bedenkt man dies Alles, so wird man im Gegensatze zu Wolf folgern müssen, dass aus dem Manuscripte Rothmann's nichts hergeleitet werden kann, was die Ansprüche zu Gunsten Bürgi's zu unterstützen geeignet wäre.

Die Betrachtung der Uhren der Schatzkammer in Wien, von denen die eine, welche von Bürgi herrührt, kein Pendel hat, ein solches sich vielmehr allein an der Unruh einer der beiden anderen befindet, von denen Weiss vermuthet, dass sie unter Bürgi's Aegide verfertigt seien, beweist, wie Günther<sup>1)</sup> bereits nachgewiesen

---

1) a. a. O. p. 329 ff.

hat, eher gegen als für die Priorität Bürgi's. Gelänge es dagegen Uhren mit Pendeln aufzufinden, welche nachweislich von Bürgi gearbeitet und später nicht abgeändert wurden, so würde damit seine Priorität erwiesen sein.

Solche würde man in erster Linie in Cassel zu suchen haben, wo Bürgi so lange gelebt und gearbeitet hat und wo er auch 1632 gestorben ist, nachdem er die Zeit von 1603—1622 in Prag in kaiserlichem Dienste verlebt hatte. Und wirklich befinden sich im königlichen Museum daselbst drei Uhren, von denen die eine nach Angabe des Inventars von 1765 — das älteste Inventar von 1644 erwähnt zwar eine Anzahl Uhren, ohne irgend welche genauere Angaben darüber zu machen — von Bürgi gefertigt sein soll, die zweite im Innern eines prachtvoll ausgeführten Globus als Triebwerk angebracht ist, den dasselbe Inventar Bürgi zuschreibt, die dritte ganz sicher von ihm gefertigt ist. Die erste besitzt eine horizontale Unruhe und würde also, selbst wenn sie sicher beglaubigt wäre, keinesfalls zu Gunsten Bürgi's entscheiden. Das den Globus treibende Werk kann aus constructiven Gründen kein Pendel erhalten; es bleibt somit nur die dritte, die berühmte Planetenuhr, welche Bürgi nach Angabe des Landgrafen Wilhelm verfertigte und diese besitzt nicht nur ein Pendel mit verschiebbarem Gewichte, sondern es ist an ihr auch bereits die rückspringende Ankerhemmung angebracht, deren Erfindung nach der gewöhnlichen Angabe dem Uhrmacher Clement um 1680 gelang, und die also auch Bürgi zugeschrieben werden müsste, wenn wir noch das ursprüngliche Uhrwerk vor uns haben sollten.

Ob dies nun der Fall ist, wäre demnach zuerst zu untersuchen. Die Construction der ganzen Uhr lässt die Einsetzung eines neuen Uhrwerkes sehr möglich erscheinen. Die Zifferblätter, Scheiben für die Planeten etc., deren sie zehn enthält, sind nämlich an den Seiten eines Kastens von quadratischer Grundfläche angebracht, welcher oben einen drehbaren Himmelsglobus trägt. Die Bewegungen der Zeiger, der Scheiben des Globus werden durch Zahn-

räder bewirkt, welche sämmtlich wieder durch ein grosses, direct vom Uhrwerke aus getriebenes Rad bewegt werden. Dieses hat in der Mitte des Kastens seinen Platz und die Verbindung zwischen ihm und den Scheibenapparaten kann jederzeit mittelst einer sehr einfachen Vorrichtung aufgehoben werden.<sup>1)</sup>

Constructiv würde also der Einsetzung eines vollkommeneren Uhrwerkes an Stelle eines unvollkommeneren durchaus nichts entgegenstehen. Ob aber eine solche stattgefunden hat, darüber werden wir zunächst die über die Uhr vorhandenen Actenstücke und Berichte zu Rathe zu ziehen haben. Dieselbe hat von jeher viel Interesse erregt. Der oben erwähnte Catalog von 1644 führt sie unter Nr. 1 als „das grosse planetenwerk“ auf. In einem nicht früher, wie 1707 geschriebenen Briefe an einen Ungenannten sprach Leibniz<sup>2)</sup> den Wunsch aus, eine genaue Beschreibung der Uhr veröffentlicht zu sehen, dieser Wunsch wurde jedoch erst lange nach seinem Tode 1756 erfüllt, wenn auch wohl nicht ganz in der Weise, wie der grosse Philosoph es sich gedacht hatte, durch eine Abhandlung des Casseler Prof. Stegmann. Derselbe sagt darin<sup>3)</sup>: „Der Perpendikul in der Uhr ist unter der jetzigen Regierung (Wilhelm VIII.) so eingerichtet, dass er sich verkürzen und verlängern kann, nachdem er geschwinde oder langsamer gehen muss.“ Er berichtet ferner, dass unter derselben Regierung durch von Waitz eine Vorrichtung angebracht wurde, welche bewirkt, dass die Uhr, während sie aufgezogen wird, weiter geht. Diese Bemerkungen Stegmann's hat J. Bernoulli<sup>4)</sup> missverstanden, welcher unter dem 18. October 1768 aus Cassel berichtete:

---

1) Cöster, Ueber die grosse astronomische Kunstuhr in dem Casseler Museum. Zeitschrift des Vereins für hessische Geschichte und Landeskunde. Neue Folge. V. p. 293.

2) Epistolae ad diversos. Lipsiae 1734. III. p. 375.

3) Historische Abhandlung von den grossen Verdiensten Wilhelm IV. um die mathematischen Wissenschaften. Cassel 1756. p. 11.

4) Lettres astronomiques. Berlin 1771.

„Vous verrés aussi dans l'éloge dont je parle (die Schrift Stegmann's) que cette machine est encore en honneur comme elle le mérite, puisque le dernier souverain Guillaume VIII. y a fait appliquer un pendule invariable et que M. de Waitz a fait faire les changemens necessaires pour qu'en remontant la pièce elle continue de marcher.“

Gelegentlich der angeregten Frage spricht sich Cöster, welcher behufs einer gründlichen Reparatur die Uhr vollständig auseinander genommen und genau studirt hat folgendermaassen aus: „Wir stehen<sup>1)</sup> hier vor der Alternative, entweder unsere Kunstuhr als vielleicht die erste Pendeluhr zu betrachten, oder eine spätere Anbringung des Pendels in derselben annehmen zu müssen. Ersteres ist indessen nicht wahrscheinlich, da sonst der Landgraf in seinen Briefen an Tycho de Brahe einer so wichtigen Neuerung jedenfalls Erwähnung gethan haben würde, und hiernach Huygens niemals als der Erfinder der Pendeluhr hätte gelten können. Die Form des (messingenen) Pendelgewichtes ist allerdings eine schon längst ganz ungewöhnliche, nämlich fast die einer Birne, anstatt einer Linse.“

Die die Uhr besprechenden Schriften, welche bisher veröffentlicht sind, lassen also die Frage nach der Einsetzung eines anderen Uhrwerkes zweifelhaft. Nun befindet sich aber unter den die Uhren betreffenden Acten des Kurhessischen Archivs folgende „Confirmation“ eines Vertrages, welcher am 17. Juli 1676 zwischen dem landgräflichen Bibliothekar, unter dessen Aufsicht die Uhren standen, und dem Uhrmacher Greissbeutel in Cassel geschlossen worden ist und so lautet: „Gleichwie wir diesen zwischen Unserm Bibliothecario Joh. Sebastian Haass Undt dem Uhrmacher Johann Just Greissbeuteln deshirinnen bemolten grossen Uhr: Undt Planetenwercks halber getroffenen accord Unsers orths in gnaden genehmb halten: Also wollen wir Unss zu ihme

---

1) Cöster, a. a. O. p. 298.

Greissbeutel Versehen, derselbe solch werck in allem, wie sichs gebüret Undt hirinnen enthalten, mit bestandt treulich zu verfertigen Undt wieder einzurichten, sich weniger nicht bestes Fleisses ahngelegen sein lassen werde, als wir Ihm die dargegen versbrochene 50 Rthlr., wan solches beschehen, alsdann paar aus zahlen zu lassen, nicht ermangeln wollen.“ Dieser Vertrag ist noch unter der Regierung der Landgräfin Hedwig Sophia abgeschlossen, aber zu einer Zeit, wo deren Sohn, der Landgraf Carl, bereits seit zwei Jahren vom Kaiser Leopold mit seinem Lande belehnt war, dessen Regierung er indessen bis 1677 noch seiner Mutter überliess. Dass dieser Fürst, der später sein grosses Interesse an der Naturwissenschaft auf alle Weise bethätigte, es gewesen ist, der die Uhr Wilhelm's IV. dem damaligen Standpunkte der Uhrmacherkunst gemäss abändern liess, war von vornherein zu vermuthen. Dass ferner die Reparatur, um derentwillen der Vertrag geschlossen wurde, eine ziemlich bedeutende gewesen sein muss, folgt aus dem für die damalige Zeit sehr hohen Preise, der dafür bewilligt wurde. Eine solche konnte nur an Wilhelm's IV. Uhr vorgenommen werden, denn dies war die einzige unter den damals vorhandenen von bedeutenderer Grösse. Auch stimmt die Bezeichnung der Uhr im Vertrage mit der im Cataloge von 1644 überein. Die Zeit der Einsetzung des neuen Werkes um 1680 dürfte auch mit Cöster's Angabe in Betreff des Pendelkörpers im Einklange stehen; der Umstand aber, dass die Confirmation 1676 geschlossen ist, die Uhr aber die erst um 1680 erfundene rückspringende Hemmung besitzt, beweist nichts gegen unsere Annahme. Denn einmal ist es wahrscheinlich, dass diese Erfindung etwas früher gemacht ist, da Clement sie nur durch seine Instrumente, nicht durch eine besondere Schrift bekannt werden liess, sodann wird die Herstellung des Werkes vermuthlich nicht allzu rasch erfolgt sein, während die Kunde von der neuen Erfindung durch Reisende leicht überbracht werden konnte. Dass diese damals das rasche Bekanntwerden neuer Er-



findungen in weiteren Kreisen vielfach vermittelten, wissen wir theils aus den Reisebeschreibungen Monconys', Uffenbach's u. a., theils aus den Nachrichten die wir über das Leben Galilei's, Papin's, Huygens', Tycho Brahe's etc. haben.

Somit kommen wir zu dem Resultate, dass keine der bekannten, von Bürgi verfertigten Uhren ursprünglich ein Pendel hatte, selbst nicht die grosse Planetenuhr des Casseler Museums, obgleich dieselbe in für die damalige Zeit grösster Vollkommenheit ausgeführt worden ist. Will man die Ansicht, dass Bürgi die Pendeluhr erfunden habe, also nicht lediglich auf ganz unbewiesene Voraussetzungen gründen, so ist sie fallen zu lassen, zumal sonst Bürgi auch für den Entdecker der Isochronisums der Pendelschwingungen und der rückspringenden Ankerhemmung gehalten werden müsste.

So bleibt nur noch über die Priorität Huygens' oder Galilei's zu entscheiden, über welche man wohl niemals hätte zweifelhaft sein können, wenn die Verfolgungen, welche die letzten Jahre des grossen Italieners verbitterten, durch seinen Tod beendet gewesen wären. Da dieselben aber nicht ihm, sondern seiner Lehre galten, so erstreckten sie sich hauptsächlich auf seine Schriften und auf die Schriften über ihn. Wenn es nun freilich gelungen ist, den grössten Theil aller dieser zu retten, so ist doch diejenige unter den letzteren, auf welche es für uns in erster Linie ankommt, dadurch nicht früher, als im zweiten Jahrzehnte unseres Jahrhunderts benutzbar geworden, wovon weiter unten eingehender die Rede sein wird. So ist es gekommen, dass eine Anzahl falscher Sätze lange als feststehend angenommen wurde, welche die an sich einfachen Thatfachen dadurch, dass frühere Entwürfe Galilei's mit späteren zusammengeworfen oder nachherige Arbeiten anderer sehr überschätzt wurden, verwickelten und verwirrten. Der Erfindungsgeschichte der

Pendeluhr ist deshalb eine kurze Vor- und Nachgeschichte zuzufügen; ohne welche sie selbst, die den Antheil Galilei's und Huygens' abzugrenzen und namentlich die Stellung, welche der letztere den für den ersteren erhobenen Ansprüchen gegenüber einnahm, darzulegen hat, nicht verständlich sein würde. Ich beginne zunächst mit der Vorgeschichte der Erfindung.

Im Jahre 1612 hatte Galilei mit dem spanischen Hofe Unterhandlungen angeknüpft, welche den Zweck verfolgten, diesem eine von jenem erdachte Methode der Längenbestimmung mittelst Beobachtungen der Jupitersmonde zur Benutzung anzubieten.<sup>1)</sup> 1616 wurden diese Unterhandlungen bis 1620 vertagt, 1630 aber ganz abgebrochen. Es ist bei ihnen mit keinem Worte von der Weise, wie die Zeit zu messen wäre, geschweige denn von Pendeln oder Pendeluhrn die Rede.<sup>2)</sup> 1835 trat der greise Forscher, wohl auf Anregung des berühmten Buchhändlers Elzevier, welcher sich damals in Italien aufhielt, mit den Generalstaaten wegen desselben Gegenstandes in Verbindung. Die Unterhandlungen mit diesen übernahmen der Anwalt bei dem Pariser Parlament, Elias Diodati, der muthige Freund und Vertheidiger der Lehren Galilei's, und Hugo de Groot, der nicht müde wurde, seinem Vaterlande nützlich zu sein, so sehr dieses ihn auch verkannte. Unter dem Datum des 11. März 1636 theilte Galilei den Generalstaaten seine Vorschläge mit und bot ihnen dabei sehr genaue Zeitmesser an. Die Staaten setzten infolge dessen eine Commission zur Prüfung dieser Vorschläge eine, bestehend aus „Willem Blaauw<sup>3)</sup>, een man in Sterre- en Aardrykskunde door en door ervaren: Martinus Hortensius, Hoogleeraar in de Wiskunde te Amsterdam, en de beroemde Laurens Reaal, voormaals Gouverneur van Neerlands Indiën. . . . By welke Commissarissen

1) von Gebler, p. 344.

2) van Swinden, p. 55.

3) van Swinden, p. 58.

zich ook, des goedvindende, voegen kon de uitmuntende Hoogleeraar Golius.“ Auch Isaak Beekmann<sup>1)</sup>, Rector der Latynsche Scholen te Dordrecht, gehörte wahrscheinlich zu der Commission, starb aber schon im Frühjahr 1637. Dieser setzte nun Galilei seine Ideen in einem an Reaal gerichteten Briefe vom 5. Juni 1636 weitläufig auseinander. Die dort entwickelte Construction einer Uhr oder besser eines Zeitzählers gibt aber van Swinden zum Nachtheile Galilei's nicht genau wieder.<sup>2)</sup> Nicht ein am Pendelgewicht befestigtes Federchen (pennetje), wie van Swinden will, sollte über die Zähnnchen eines sehr leichten Sperrrädchens beim Hingang gleiten, beim Hergang aber das Rädchen um einen Zahn verschieben, sondern ein am Pendelgewichte befestigter kurzer und dünner Stift beim Hingang das eine Ende einer am anderen befestigten Borste (una setola fissa) vor den Zahn hinlegen und beim Hergang mittelst derselben das Rad um diesen Zahn dann verrücken.<sup>3)</sup> Dabei musste nun das Pendel durch von Zeit zu Zeit von Menschenhand ertheilte Stösse in Bewegung gehalten werden, während das Rädchen, wenn nöthig, mit einem besonderen Zählwerke in Verbindung gebracht werden sollte.

Aus einer weiteren Stelle des Briefes schliesst van Swinden, dass Galilei diese Uhr nicht habe anfertigen lassen. Ob dies in der That so ist, lässt sich nicht mit Sicherheit feststellen; das aber folgt aus einem Briefe Diodati's an Hortensius vom 22. März 1637<sup>4)</sup>, dass kein Exemplar einer solchen Uhr nach Holland geschickt wurde; denn Diodati berichtet dort, dass Galilei erst weitere Nachricht von den Generalstaaten erwarte, und dann gern die versprochenen Instrumente senden werde, darunter „het zur naauwkeurig Horologie, door

1) ib. p. 59 (Anmerkung).

2) ib. p. 61. Seine Beschreibung erinnert an den von Treffler angegebenen Apparat, von dem weiter unten die Rede sein wird.

3) Albèri, *Le Opere* VII. p. 170; vgl. auch Günther, p. 315.

4) van Swinden, a. a. O. p. 69.

hem uitgevonden“; dass dies auch später nicht mehr geschehen sein kann, das beweisen die sogleich zu besprechenden weiteren Verhandlungen. Den Behauptungen, die G ü n t h i e r <sup>1)</sup> an die Beschreibung dieses Zeitzählers knüpft, liegt ein Irrthum zu Grunde, auf den ich unten zurückkommen werde.

So sehr nun auch Diodati und de Groot die Unterhandlungen zu beschleunigen suchten, so zogen sich dieselben doch über Gebühr in die Länge. Der erstere wandte sich deshalb in einem Schreiben vom 20. März 1637<sup>2)</sup> an den Secretär des Statthalters der Niederlande, Prinzen Friedrich Heinrich von Oranien, an Constantyn Huygens (den Vater von Christiaan), welchen er 1612 kennen gelernt hatte, mit der Bitte, die Sache in regeren Gang zu bringen. Huygens antwortete<sup>3)</sup> schon am 23. März und die Verhandlungen schienen nun in regeren Fluss zu kommen. Hortensius rüstete sich auf Kosten der Staaten nach Florenz zu reisen, dieselben sandten Galilei mit einem sehr schmeichelhaften Schreiben eine schwere goldene Kette, welche im Juli 1637 die Kaufleute Ebers überbrachten. Aber Galilei lehnte die Annahme des Geschenkes ab, indem er seine inzwischen eingetretene Blindheit als Hinderniss hinstellte, sich weiter mit diesen Sachen zu befassen; in Wirklichkeit fürchtete er durch Verhandlungen mit einer protestantischen Macht die Inquisition auf's neue zu reizen.<sup>4)</sup> Auch sprach er sich gegen die Reise des Hortensius aus, die freilich wieder Verzögerungen erfahren hatte, stellte aber in Aussicht den Pater Renieri nach Holland zu senden. Darüber war Reaal im Herbste 1637, Blaauw 1638 gestorben und Hortensius ereilte das gleiche Schicksal im August 1639, da er sich gerade auf die Reise begeben

---

1) a. a. O. p. 316 ff.

2) van Swinden, a. a. O. p. 65.

3) ib. p. 66.

4) von Gebler, a. a. O. p. 353.

wollte.<sup>1)</sup> Der Eifer der Generalstaaten an der Sache erkaltete nun mehr und mehr, wozu auch die Eifersucht der Stadt Amsterdam gegen die Staaten das ihrige beitrug.<sup>2)</sup>

Die mit Pendeln versehenen Apparate, um die es sich bisher handelte, waren wie bemerkt, nur Zählwerke, deren Pendel durch von Zeit zu Zeit ertheilte Stösse im Gange gehalten werden musste. Dass nun aber Galilei die Pendeluhr erfand und wie dies geschah, geht deutlich aus dem Berichte über diesen Gegenstand hervor, den Viviani am 20. August 1659 an den Prinzen Leopold von Medici erstattete.<sup>3)</sup> Er erzählt darin, dass im Jahre 1641 Galilei auf den Gedanken kam, „che si saria potuto adattare il pendolo agli oriuli da contrappesi e da molla, con valersene invece del solito tempo, sperando che il moto equalissimo e naturale di esso pendolo avesse a correggere tutti i difetti dell' arte in essi oriulo.“ Diese Idee habe er, da ihn seine Blindheit an der Ausführung derselben hinderte, seinem Sohne Vincenzio mitgetheilt und ihm übertragen, den Apparat herzustellen und zwar nach einem Plane, den eine von Viviani seinem Berichte zugefügte Zeichnung festsetzt. Diese Arbeit sei jedoch durch den bald erfolgten Tod Galilei's verzögert, so dass Vincenzio nicht vor April 1649 dieselbe begonnen habe. Der Geheimhaltung wegen habe er sich die nöthigen Räder durch einen Schlosser herstellen lassen, das Einschneiden der Zähne und Zusammensetzen der Maschine habe er selbst besorgt, auch ihm, Viviani, das Kunstwerk, „la congiunta operazione del contrappeso e del pendolo“ gezeigt. Der Apparat war soweit gediehen, dass man seine Wirkungsweise studiren konnte, Vincenzio wollte aber noch einiges daran verändern, be-

1) van Swinden, a. a. O. p. 63 Anmerkung.

2) van Swinden, a. a. O. p. 66 Anmerkung.

3) Derselbe findet sich ganz abgedruckt in Albèri, *Le Opere* T. XIV. p. 339 unter dem Titel *Dell' Oriulo a Pendolo* und die bezügliche Stelle allein ib. *Supplemento* p. 338 und in Uebersetzung: Biedermann, *Bericht über die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South Kensington Museum zu Loudon 1876*. London 1877. p. 411 ff.

ziehungsweise verbessern, als ihn ein hitziges Fieber weg-  
 raffte und er sein Werk unvollendet hinterlassen musste.  
 Die Einrichtung desselben schildert Viviani mit folgen-  
 den Worten: „Il quale (das Pendel) stando fermo tratteneva  
 il discender di quello (des Gewichts), ma sollevato in  
 fuori e lasciato poi in libertà, nel passare oltre il per-  
 pendicolo, con la più lunga delle due code annesse all'  
 imperniatura del dondolo, alzava la chiave che posa ed  
 incastra nella ruota delle tacche, la quale tirata dal con-  
 trappeso, voltandosi con le parti superiori verso il dondolo,  
 con uno de' suoi pironi calcava per disopra l'altra codetta  
 più corta, e le dava nel principio del suo ritorno un impulso  
 tale, che serviva d'una certa accompagnatura al pendolo,  
 che lo faceva sollevare fino all' altezza donde s'era par-  
 tito; il qual ricadendo naturalmente, e trapassando il per-  
 pendicolo, tornava a sollevare la chiave; e subito la ruota  
 delle tacche, in vigore del contrapeso, ripigliava il suo  
 moto seguendo a volgersi e spiguere col pironi susse-  
 guente il detto pendolo; e così in un certo modo si an-  
 dava perpetuando l'andata e tornata del pendolo, sino a  
 che il peso poteva calare a basso“.

Die Zeichnung, auf die sich Viviani bezieht, ist noch  
 erhalten; sie befindet sich unter den Galilei'schen Manu-  
 scripten in der Bibliotheca Palatina in Florenz und ist  
 von Albèri<sup>1)</sup> abgebildet. Eine genaue Copie derselben  
 war in der Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im  
 South Kensington Museum in London im Jahre 1876.  
 Sie ist reproducirt in dem deutschen Katalog<sup>2)</sup> und in dem  
 von mir verfassten Bericht über den historischen Theil  
 dieser Ausstellung.<sup>3)</sup> Ausserdem befindet sich eine nach-  
 her zu besprechende Copie des Galilei'schen Apparates  
 vom Jahre 1659 unter den von Huygens hinterlassenen

1) a. a. O. Supplemento, Taf. II.

2) Biedermann, Bericht über die Ausstellung wissenschaftlicher  
 Apparate. London 1877. p. 405.

3) Bericht über den historischen Theil wissenschaftlicher Apparate  
 in London im Jahre 1876. Braunschweig 1878. p. 22.

Papieren in der Bibliothek zu Leiden, deren Copie wieder van Swinden seiner Abhandlung zugefügt hat und endlich gibt auch Günther<sup>1)</sup> eine Zeichnung der Uhr. Alle diese Abbildungen stimmen genau miteinander überein; sie zeigen an der Axe des Pendels zwei Dorne, von denen der eine einen Sperrhaken hebt und dadurch ein Sperrrad frei gibt, dessen seitlich, wie bei einem in den älteren Mehlmühlen verwendeten Drilling angesetzte Stifte auf den andern Dorn fallen und an dessen abgerundetem Ende hingleitend, das Pendel zurücktreiben, wenn in der Art, wie es Viviani beschreibt, das mit dem Sperrad in Verbindung stehende Räderwerk durch ein herabsinkendes Gewicht in Bewegung gesetzt wird; das rückkehrende Pendel gibt nun den Sperrhaken wieder frei, der einfallend die Bewegung des Sperrrades hemmt. Der Bericht Viviani's findet Bestätigung in einer Notiz, welche Nelli in seiner *Vita e Commercio Letterario di Galileo Galilei*, Losanna 1793 aufbewahrt hat, des Inhaltes, dass unter den aus dem Nachlasse Vincenzio's von seiner Witwe Sextilia Bocchineri 1668 verkauften Gegenständen sich befand: „Un Oriuolo non finito di ferro col Pendolo, prima invenzione del Galileo.“<sup>2)</sup>

Huygens hatte indessen, ohne von Galilei's Entwürfe zu wissen, im Jahre 1656 das Pendel der Uhr zugefügt, erst zwei Jahre später aber in seiner Schrift *Horologium* seine Construction veröffentlicht. Dieselbe schliesst sich der damals üblichen viel enger an, wie die Galilei's, er ersetzte einzig und allein die Unruhe durch das Pendel, wodurch natürlich einige Umlagerungen der Theile nöthig wurden, die indessen Huygens vielleicht nicht einmal zuerst vornahm. Schon dieser Umstand spricht allein dafür, dass seine Idee von der Galilei's ganz unbeeinflusst ist. Ueberdies macht der Bericht Viviani's auch die Annahme, dass Huygens Galilei's Entwurf habe be-

---

1) a. a. O. p. 318.

2) Albèri a. a. O. Suppl. p. 340 Anm.

nutzen können, unmöglich. Dass ersterem das Zählwerk des letzteren nicht unbekannt gewesen sei, hält van Swinden<sup>1)</sup> für mehr als wahrscheinlich. Die über diesen Gegenstand erhaltenen Briefe sprechen indessen direct dagegen (s. u. den Brief Huygens' an Boulliau vom 14. Mai 1659 und Heinsius' Brief an Dati). Ob der zweite Entwurf Galilei's und der Bericht Viviani's späterhin zu seiner Kenntniss gelangte, haben wir weiter unten zu betrachten.

Vorher untersuchen wir, ob und wie Huygens von dem Entwurfe Galilei's Kunde erhielt und ob er dessen Priorität anerkannte. Seine erwähnte Schrift *Horologium* sandte im October 1658 Boulliau an den Prinzen Leopold von Toscana.<sup>2)</sup> Die Antwort des Prinzen, in der derselbe allerdings zunächst nur auf das Zählwerk von 1636 hin die Erfindung der Pendeluhr für Galilei in Anspruch nahm, theilte er am 9. Mai 1659 Huygens mit. Er schrieb<sup>3)</sup>: „J'ai repondu sur cela (die Prioritätsansprüche Galilei's) à S. A. que je savais que vous tiendriez à honneur, et que vous croiriez mériter de la gloire, si vous étiez tombé dans les mêmes pensées que Galilée a eues, et que vous étiez si homme d'honneur et si sincère que vous ne deciriez jamais la reputation d'autrui pour vous l'attribuer. Vous avez de l'esprit au delà de l'ordinaire, fertile en de très belles inventions, et ainsi pour vous satisfaire et pour acquérir de la renommée vous n'avez pas besoin des inventions d'autrui.“ Boulliau stimmt also dem Prinzen ohne weiteres bei. Die Antwort Huygens' scheint mir das von Fabroni (*Lettere d'Uomini Illustri*) ohne Datum veröffentlichte Schreiben zu sein<sup>4)</sup>, das die die Priorität Galilei's ebenfalls

1) a. a. O. p. 66. Doch sagt er p. 52: Men geeft, niet onduidelijk te kennen, dat Huygens kennis gehad heeft van de verrigtingen van Galilei, door brieven van dezen aan zynen vader, en door en overgezonden Uurwerk. Ik zal bewyzen dat noch het een, noch het ander, plaats gehad heeft.

2) ib. p. 110 Nr. 10 und p. 112 Nr. 16.

3) ib. p. 113 Nr. 16 B.

4) Albèri a. a. O. Suppl. p. 355. Van Swinden glaubt den



aner kennende Stelle enthält: „Il faut bien croire pourtant, puisqu'un tel Prince l'assure, que Galilée ait eu auparavant moi cette pensée“. Doch unterlässt der holländische Gelehrte auch nicht seine Bedenken gegen diese Behauptung geltend zu machen. „Car enfin“, fährt er fort, „si celui de Galilée n'avoit eu point d'inconvenient, il n'est aucunement croyable qu'il n'auroit pas mis en effet une chose si utile en beaucoup de choses, ni après lui le Sérénissime Prince Léopold, lorsqu'il trouva ce modèle. Si j'avois l'honneur d'être plus connu de S. A. et assez de hardiesse, je la réquérerois pour en avoir une figure, pour voir en quoi elle diffère de la mienne. Si ce n'est aux roues, c'est peu de chose. Mais si le pendule est attaché autrement que je n'ais fait, comme si peut être il tourne sur un essieu, le succès n'en sauroit être si bon.“ Vorher hat er als Princip seiner Erfindung bezeichnet faire continuer le mouvement du pendule par la force de l'horloge“. Von diesem Brief schickte Boulliau einen Auszug an den Prinzen<sup>1)</sup> und scheint nun nichts natürlicher, als dass sich dieser mit dem Wunsche, Aufklärung zu erhalten, an Viviani gewendet und so dessen Bericht vom 20. August 1659 verursacht habe. Dadurch mochte Viviani's Aufmerksamkeit erst wieder auf das letzte Werk seines Lehrers gelenkt sein, er vielleicht dasselbe nun erst in seiner wahren Bedeutung zu schätzen angefangen haben. So wenigstens würde es sich erklären, dass er, worauf Huygens öfters zurückkommt und was auch noch van Swinden<sup>2)</sup> betont, erst damals von diesem Werke öffentlich redete, es aber in seiner Vita di Galileo Galilei vom

---

Brief in das Jahr 1763 setzen zu müssen. Dem stehen jedoch die im Texte citirten Worte: Si j'avois bis mienne entgegen. Denn 1660 schickte ihm der Prinz bereits durch Boulliau die Figur. Auch ergänzt der Brief die beiden von Boulliau vom 9. Mai und 6. Juni (v. Swinden p. 112 und 114) und wäre demnach nach letzterem Brief das Datum der Abfassung des in Rede stehenden der 14. Mai 1659.

1) van Swinden a. a. O. p. 114. Nr. 17.

2) ib. p. 86.

Jahre 1654 gar nicht einmal erwähnte; denn dass dies aus Furcht vor der Inquisition nicht geschah, daran ist doch bei der Uhr nicht zu denken; ferner aber auch die unverkennbare Berücksichtigung der angeführten Aeusserungen Huygens' und der Construction seiner Uhr. Die beigelegte Zeichnung vom Entwurfe Galilei's von 1641 zeigt demnach bereits das von Huygens als seiner Uhr eigenthümlich bezeichnete Princip. Der Prinz schickte noch in demselben Jahre 1659 eine Copie dieser Zeichnung und die Skizze einer zweiten Uhr an Boulliau, war also, und dann doch wohl durch Viviani, nun besser unterrichtet. Den Zeichnungen lag eine Beschreibung der Uhr, vielleicht Viviani's Bericht bei: Boulliau antwortete am 19. Dec. 1659<sup>1)</sup>: „Ad Christianum Hugenium Zulichemum utriusque Horologii pendulo directi, quas a Celsitudine Tua accepi, picturas misi; et si mihi vacasset, historiam inventi a Galilaeo penduli, et adnotata primum ab ipso aequalitatis motus transcriptam adjunxissem.“ Am 9. Jan. schickte Boulliau die Copie an Huygens unter Zufügung der Worte<sup>2)</sup>: „Je vous envoie la figure de l'Horloge à Pendule commencé par Galilée tel qu'on me l'a envoyé de Florence“. Dass nun diese Copie die eine der Zeichnungen ist, welche van Swinden<sup>3)</sup> veröffentlichte, beweist die Aufschrift, die diese von Huygens' Hand geschrieben trägt<sup>4)</sup>: „Missa a. ser. Principe Leopoldo ad Bullialdum ab illo ad me: R. 15 Janu. 1660.“ Auf die zweite damals mitgeschickte Zeichnung, die van Swinden seiner Abhandlung ebenfalls beigegeben hat, komme ich zurück. Demnach irrt Albèri<sup>5)</sup> mit der Annahme, Huygens habe den Entwurf Galilei's nicht gekannt und die ihm damals übersandten Zeichnungen hätten anderes dargestellt. Dagegen ist der Bericht Viviani's

1) Albèri a. a. O. Suppl. p. 353.

2) van Swinden a. a. O. p. 116. Nr. 21 B.

3) ib. Fig. 6.

4) ib. p. 74.

5) a. a. O. Suppl. p. 353 ff.

wohl nicht zu seiner Kenntniss gekommen, was aus dem folgenden hervorzugehen scheint. Der Brief, dessen Datum wir auf den 14. Mai setzen zu müssen glaubten, enthält ausser den angeführten auch noch die folgenden Worte: „Mais enfin que faut il faire pour ôter à ce Prince l'opinion qu'il semble avoir conçue de moi comme si je m'attribuois l'invention d'autrui . . . . Certes je me croirois indigne de vie. Mais, puisque pourtant le négative est difficile à prouver, je ne vois pas quelle apologie je pourrois faire à . S. A. S. en l'assurant avec toute sincérité, que ni moi ni personne en ce pays, à ce que j'ai pu apprendre n'a oui parler de cette invention, devant que je publiasse“. Der fast gereizte Ton, mit dem sich Huygens gegen den Verdacht der Unehrlichkeit vertheidigt, findet wohl seine Erklärung in den oben mitgetheilten Worten des Briefes Boulliau's, der den holländischen Gelehrten mit den italienischen Ansprüchen bekannt macht. Wäre ihm nun der Bericht Viviani's in der Folgezeit vor Augen gekommen, so hätte er daraus sehen müssen, dass man von italienischer Seite nicht daran dachte, ihn des Plagiats zu beschuldigen, wie es auch in den Briefen von dorthier nicht geschehen ist. So aber ist es, wie wir unten sehen werden, begreiflich, dass er in der Uebersendung der zweiten Zeichnung die Absicht, diesen Vorwurf gegen ihn zu erheben, sah; bei jeder Gelegenheit versichert er deshalb das Gegentheil. Zuerst in dem oben erwähnten Briefe, welchen Nic. Heinsius im Haag an Carlo Dati in Florenz schrieb<sup>1)</sup>: „Convenit me“, sagt der erstere, „diebus proximis elapsis, Christianus Hugenus, et narravit accepisse se Lutetia litteras, quae inventum Horologii a se editi Galilaeo vestro vindicarent, sancte testatus ejus rei cum ignarissimis ignarum se fuisse. Quod si ita res se habet, ea qua par est ingenuitate puto agnoscat, et profitebitur hujus inventi gloriam primo Galilaeo deberi.“ In dem Briefe, mit welchem er 1673 dem nunmehrigen Car-

1) ib. p. 353 ff. Günther will (p. 326) diesem Briefe wohl mit Unrecht eine Beweiskraft in der Prioritätsfrage nicht zugestehen.

dinal Medici seine Schrift *Horologium* übersendet, sagt er<sup>1)</sup>: „Scio enim non deesse, qui ipsum hoc quod trado *Horologii Oscillatoris* inventum nobis adscribi nolint. Inter quos *Experimentorum Accademiae Florentinae* Scriptor ita ad Galilaenum filiumque ipsius illud refert<sup>2)</sup>, nostrosque conatus dissimulat, ut non obscurum plagii crimen mihi objecisse videatur; optassem equidem *Celsitudinem Tuam* pro affectu illo, quo pridem nos nostraque prosequi dignata est, intercessisse ut non illud fieret, eum citra istius typis descriptum ad *Celsitudinem Tuam* me misisse constaret, priusquam ulla tentaminis Galilaei fama vulgata esset.“ Endlich macht er in der Einleitung der genannten Schrift darauf aufmerksam, dass<sup>3)</sup> „qui vero Galileo primas hic deferre conantur, si tentasse eum, non vero perfecisse inventum dicant, illius magis quam meae laudi detrudere videntur, quippe qui rem eandem meliore quam ille eventu vestigaverim.“ Namentlich diesen letzten Einwand würde Huygens schwerlich erhoben haben, hätte er damals Viviani's Erzählung gekannt. Der Cardinal hatte nicht daran gedacht, Huygens des Plagiats beschuldigen zu wollen. In seiner Antwort auf die obige Widmung hält er zwar nochmals die Priorität Galilei's aufrecht, fährt aber dann fort<sup>4)</sup>: „e mi rendo certo che quando V. S. avesse avuta alcuna notizia di questa cosa non avrebbe taciuto di saperla“.

In allen den angeführten Aeusserungen erkennt also Huygens die Priorität Galilei's an und ebenso auch noch in der einzigen Bemerkung über diesen Gegenstand, die uns aus späterer Zeit bewahrt geblieben ist. Dieselbe hat deshalb eine besondere Wichtigkeit, weil sie Huygens

1) Albèri a. a. O. Suppl. p. 354 nach Fabroni.

2) Er meint hiermit den *Passus* aus den *Saggi* der *Accademia del Cimento*: che fu stimato bene di applicare il pendolo all' oriuolo sull' andar di quelle che, prima d'ogn' altro immaginò il Galileo, e che dell' anno 1649 mise in pratica Vincenzo Galilei suo figliuolo.“ Albèri a. a. O. XIV. p. 340.

3) Hugenii *Opera varia*. Vol. I. p. 32.

4) Albèri a. a. O. Suppl. p. 355.

lediglich für sich selbst niedergeschrieben hat. Sie findet sich in von ihm hinterlassenen Papieren, welche den Titel „Anecdota“ tragen.<sup>1)</sup> Van Swinden glaubt, dass sie kurz nach 1689 niedergeschrieben sind; sicher sind sie jünger, wie 1684. Gleich die erste heisst: „De Horologio Oscillatori. Quomodo primum inventum ex hodometro? Conatus plurium praeripere cupientium, ut in Experimentis Florentinis. Post nostrum libellum in Italiam demissum figuras per Bullialdum a Cardinali Mediceo missas: quarum Galilei alteram; sed difficili machinatione, ut non mirum, non successisse.“ Die auf diese folgenden Worte: „Hevelius sibi occoepit“ erkennen an, dass Hevel die Idee, das Pendel als Regulator an eine Uhr anzubringen, selbständig bearbeitet hat. Wie weit es ihm gelungen, wissen wir nicht; er selbst erkennt Huygens' Priorität an. Uns beweisen diese Worte, sowie der oben erwähnte Brief Huygens' an Boulliau des ersteren Bereitwilligkeit, das Verdienst anderer voll anzuerkennen, gerade so, wie es Boulliau in dem oben citirten Briefe erwartet hatte, und dann doch wohl in erster Linie das Verdienst Galilei's, den er, wie seine Schriften zur Genüge beweisen, so hoch verehrte. Den Anfang der folgenden Anekdote: „Sed praecipuum longe hic Cycloidis inventum. Utinam vidisset Galileus!“ möchte ich deshalb auch mehr als einen Ausdruck dieser Verehrung betrachten, als, wie es van Swinden zu thun scheint, eingegeben durch das Bewusstsein der Priorität seiner Erfindung Galilei gegenüber. Indem nun auch auf den Inhalt der ersten Anekdote die Worte van Swinden's<sup>2)</sup> wohl auszudehnen sind: „Zoo spreekt niemand, welke zich de uitvindingen van anderen toeëigent; zoo spreekt niemand, wanneer hy in de stille eenzaamheid van het boekvertrek tot zich zelve spreekt, ten zy hy van de waarheid zyner gezegden bewust zy“, erscheint die Ansicht Albèri's<sup>3)</sup> als die zutreffende, dass

1) van Swinden a. a. O. p. 265.

2) a. a. O. p. 53.

3) a. a. O. Suppl. p. 334.

Galilei die Erfindung der Pendeluhr gehört, „senza che ciò detragga al merito dell' Ugenio, che noi pure crediamo ingenuo, ma non primo inventore, della stessa applicazione.“ Weiter unten wird, soweit dies nach dem obigen noch nöthig, auch der Grund von Huygens' auffallender Empfindlichkeit klar werden.

Galilei hat somit die Pendeluhr 1641 erfunden, Huygens 1656, ohne von Galilei's Erfindung zu wissen, dieselbe noch einmal gemacht. Aber während Galilei's Apparat lange unbekannt blieb und nie Verwendung gefunden hat, fand der von Huygens' sehr bald allgemein Anklang und Anwendung.

Dies letztere geht namentlich auch aus dem weiteren Verlauf der Erfindungsgeschichte hervor, wie ihn der Schluss des Vivianischen Berichtes gibt.<sup>1)</sup> Nachdem er an Bestrebungen des Grossherzogs und Galilei's die Schwingungen des Pendels zu zählen erinnert hat, erwähnt er einer Pendeluhr, welche der Augsburger Ph. Treffler „durch diese Vorschläge angeregt“, verfertigte, und an welcher dann auf Anordnung des Grossherzogs eine Einrichtung angebracht wurde, die Elongationen des Pendels constant zu erhalten. Zu derselben Zeit sei durch den Franzosen Generini dem Grossherzog eine verbesserte Construction der Galilei'schen Uhr vorgelegt, habe Treffler einige Uhren unter Benutzung dieser Erfindungen umgestaltet, endlich sei dem Prinzen kurz vorher die Erfindung Huygens' über Paris mitgetheilt.

Hiernach dürfte die Vermuthung van Swinden's<sup>2)</sup> über die zweite an Huygens gesandte Skizze berechtigt sein, dass dieselbe eine alte Thurmuhre der schon seit Jahrhunderten üblichen Construction<sup>3)</sup> darstelle, an welche unter Zugrundelegung der Huygens'schen Idee ein Pendel angebracht sei. Ihr hat Huygens die Worte<sup>4)</sup>: „missum a

1) Albèri a. a. O. Suppl. p. 341.

2) a. a. O. p. 92.

3) Ber. über den hist. Theil (77). Fig. 50. p. 20.

4) van Swinden a. a. O. p. 93.

ser. Pr. Leopoldo ad Ism. Bullialdum A<sup>o</sup>. 1660: cum descriptio Horologii mei edita fuisset A<sup>o</sup>. 1658“ beigesetzt und nur dann dürfte sich wohl auch die grosse Empfindlichkeit Huygens' vollständig erklären, dem beide Zeichnungen ohne weiteren Commentar zuzingen, so dass er glauben musste, dass man auch die letztere Uhr für eine italienische Erfindung hielt.

Anzunehmen, dass Viviani Huygens' Erfindung als nicht selbständig hätte hinstellen wollen, worüber man allerdings zweifelhaft sein könnte, dafür hat man namentlich nach der Art, wie er im Anfang seines Berichtes<sup>1)</sup> Huygens' Unparteilichkeit bezüglich der Entdeckung des Isochronismus der Pendelschwingungen rückhaltslos anerkennt, denn doch keinen Grund. Sodann zeigt dieser Bericht die Grundlosigkeit des vielfach behaupteten oder vermutheten Anthells Treffler's an der Erfindung der Pendeluhr. Derselbe ist, woran Günther<sup>2)</sup> denkt, Vincenzo Galilei bei Anfertigung seiner Pendeluhr durchaus nicht behülflich gewesen.

Bei der grossen Wichtigkeit des Berichtes Viviani's sei es gestattet noch einige Worte über seine Glaubwürdigkeit zuzufügen. An seiner Aechtheit ist seit seiner ersten Veröffentlichung durch Nelli, 1793, wohl nie gezweifelt worden. Ebenso wenig hat man einen Grund, in die Wahrhaftigkeit Viviani's Zweifel zu setzen. Allerdings finden sich in seiner Vita di Galileo Galilei einige Ungenauigkeiten; dass aber solche in Betreff der Erfindung selbst nicht vorliegen, das beweisen mit aller Sicherheit die Zeichnungen des Galilei'schen Entwurfes in Florenz

1) Albèri a. a. O. XIV. p. 344.

2) a. a. O. p. 325 u. 327. Aus der p. 317 angeführten Stelle aus Nelli's Saggio di Storia letteraria Fiorentina del Secolo XVII. folgt dies durchaus nicht, ist daselbst doch nicht einmal Vincenzo's Namen erwähnt, ebenso beruht die p. 324 citirte Angabe Frisi's auf einem Irrthum. Dass endlich die Treffler'sche Uhr, welche nach Aussage Perelli's der Professor Migliorotto Maccioni in Pisa besass, nur gegen Günther beweist, folgt aus Albèri a. a. O. Suppl. p. 352 (9). Vgl. hierüber auch van Swinden a. a. O. p. 81 ff.

und Leiden, zu dem Viviani's Beschreibung auf das genaueste passt. Ausserdem dürfte ein wichtiges Argument für die Richtigkeit der sämtlichen Angaben seines Berichtes darin liegen, dass alle Angaben der zeitgenössischen Berichte, wie wir gesehen haben, sich mit ihm vereinigen lassen, alle durch falsches Verständniss derselben in die neuere Literatur gekommenen Widersprüche erklären. Auf den bereits wiedergegebenen Bericht der *Accademia del Cimento*<sup>1)</sup> wird man sich hier freilich nicht berufen dürfen, da er wohl nur ein zweites Zeugniss Viviani's darstellt. Zu einem ähnlichen Resultat, wie wir, kommt auch Veladini<sup>2)</sup>, indem er sagt: „non v'ha alcuno il quale ardirebbe muover dubbio sulla buona fede del Viviani e del suo racconto, pur convalidato dalle testimonianze che invoca, ma la priorità a favore del Galilei risulta in ispecial modo dall' originalità dell' invenzione, nella quale nulla è tolto a prestanza da ciò che fin allora (cioè fino al 1659) si conosceva.“

Warum freilich, welche Fragen Albèri<sup>3)</sup> „per pura soddisfazione di una ben naturale curiosità, e senza che ciò possa in alcun caso infermare il diritto di priorità incontrastabilmente assicurato a Galileo,“ aufwirft, nach dem Tode Vincenzio's, während die Uhr Huygens' sich so verbreitet hatte, von Galilei's Erfindung sich nur eine unbestimmte Tradition erhielt und die späteren Uhren Generini's, Treffler's in anderer Weise construirt sind, warum ferner selbst dann der Sache nicht weitere Verbreitung gegeben wurde, als sich Huygens beim Prinzen Leopold über die in die Acten der *Accademia del Cimento* aufgenommenen Aufsätze beklagte, sondern demselben in einem vertraulichen Briefe nur die halbe Wahrheit gesagt wurde, darüber ist nach Albèri keine genügende Antwort zu geben. „Bensi,“ fährt er fort, „non possiamo dissimulare di combattere a stento la tentazione,

1) S. p. 604 Note 2.

2) Albèri a. a. O. Suppl. p. 334.

3) ib. Suppl. p. 336.



che talora ci assale, di credere che lo stesso Viviani, di buon'ora vincolato d'amicizia coi maggiori scienziati d'oltremonte, e stipendiato da Luigi XIV, cui l'opera dell' Ugenio fu dedicata, non amasse di spingere la sua dimostrazione tant' oltre, e a studio non facesse quell' uso che era da ripromettersi della sua lettera al Principe Leopoldo, la quale in fatti non troviamo indicata in verun documento di quel tempo a noi conosciuto.“ Dass Galilei's Entwurf in der Technik gegen den von Huygens, auch wenn dieser nicht früher bekannt geworden wäre, hatte unterliegen müssen, lag übrigens wohl in einigen Mängeln der Construction, namentlich darin, was ihr auch Huygens vorwirft<sup>1)</sup>, dass das Pendel durch eine Axe gehalten wird, dann wohl auch in dem Umstande, dass die Huygens'sche Uhr sich der damals bei den Uhrmachern gebräuchlichen Construction so sehr anschloss, dass sie auch ohne Schwierigkeit an bereits fertigen Uhren nachträglich angebracht werden konnte. Vielleicht ist auch die 1667 erfolgte Auflösung der Academia del Cimento, vielleicht auch, und dies liegt noch näher, der Umstand, dass bei dem würdigen Entgegenkommen Huygens' sich Niemand gegen die Priorität Galilei's erhob, Schuld an Viviani's Schweigen. Auch daran ist zu erinnern, dass Viviani anfangs, weil ihn seine Amtsgeschäfte zu sehr in Anspruch nahmen, später nach Leopold's Tode, weil er die Inquisition fürchtete, die beabsichtigte Herausgabe der von ihm gesammelten sämtlichen Schriften Galilei's unterliess, und ob endlich nichts über die Uhr Galilei's unter den Manuscripten sich befand, die vor der Wiederauffindung derselben im Jahre 1739 für immer verloren gegangen waren, wissen wir vollends nicht.<sup>2)</sup>

Es bleibt nun noch übrig, kurz auf die Arbeiten van Swinden's und Günther's einzugehen, die infolge der Nichtbenutzung des Berichtes von Viviani zu ganz

1) In der oben mitgetheilten Stelle des Briefes an Boulliau.

2) Burckhardt, die Erfindung des Thermometers und seine Gestaltung im 17. Jahrhundert. Basel 1867. p. 12.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. IV.

anderen, mehr oder weniger widerspruchsvollen Resultaten gelangen. Nach dem Obigen darf ich dabei wohl von einer eingehenderen Kritik absehen und mich damit begnügen, soweit dies nöthig ist, die Abweichungen in einigen Hauptpunkten noch kurz zu besprechen.

Dass van Swinden den Bericht Viviani's nicht benutzte, hat wohl seinen Grund in dem Schicksale des oben erwähnten Buches *Vita e Commercio Letterario di Galileo Galilei*, in welchem Nelli 1793 den wieder aufgefundenen Bericht publicirte. Doch hat Nelli's Leben Galilei's erst um 1818 weitere Verbreitung gefunden.<sup>1)</sup> Die Arbeit van Swinden's aber ist am 5. und 19. Februar 1814 im Königl. niederl. Institut in Amsterdam verlesen, zu welcher Zeit er also noch keine Kenntniss von Viviani's Erzählung haben konnte, da ja, wie wir gesehen, das Studium der Schriften und Briefe aus Huygens' Nachlass nicht auf die Existenz desselben aufmerksam machte. Den Inhalt des Berichtes hat indessen van Swinden aus einer von Nelli verfassten Notiz in den *Novelle Letterarie di Firenze* von 1774 gekannt<sup>2)</sup>, aber diese schliesst mit dem irrigen Resultat, „che il primo vero esecutore di orologio a pendolo fu Christiano Ugenio.“ In der That vertrat Nelli<sup>3)</sup> diese Ansicht, wohl aus Eifersucht gegen Fabroni, welcher in dem *Giornale de' Letterati di Pisa* von 1773 die wirklich aus Viviani's Bericht sich ergebende Folgerung gezogen hatte, „che l'Oriuolo a pendolo fu immaginato prima dal Galileo medesimo e poi eseguito da

1) Albèri, a. a. O. Suppl. p. 350 (7).

2) van Swinden. a. a. O. p. 80 Note (a); correcter in Albèri, a. a. O. Suppl. p. 351.

3) Poggendorff, im biogr.-lit. Handwörterbuch I. p. 267, gibt nach der Biographie universelle die Lebenszeit Nelli's von 1661 bis 1725 an. Die Biogr. univ. nennt zwei Nelli's, Jean-Baptiste und Baptiste-Clement, der erstere von 1661—1725, der letztere Mitte des 18. Jahrhunderts. Der in Rede stehende, Giambattista-Clemente, kann, wie sich aus dem Namen und den Angaben bei Albèri, a. a. O. Suppl. p. 351, ergibt, keiner der erwähnten sein, sondern ist wohl ein jüngerer Spross derselben Familie.

Vincenzo figlio di lui fino dal 1649<sup>1)</sup>, obgleich aus seinen Veröffentlichungen mit grösster Evidenz dasselbe Resultat folgt, und so ist es wohl zu begreifen, dass van Swinden der kurzen Notiz, die ihm allein darüber bekannt wurde, kein grosses Gewicht beilegte.

Doch war van Swinden freilich auch keineswegs ganz vorurtheilsfrei und unparteiisch, wie er selbst zugesteht, indem er sagt<sup>2)</sup>: „Ik stel een groot belang in den roem van onzen grooten Landgenoot Huygens, maar nog meer in de waarheid: ik zoek deze boven alles.“ Warum hält er sich für verpflichtet, diesen für den Historiker selbstverständlichen Grundsatz besonders auszusprechen, wenn er nicht die Empfindung hatte, dass sein Patriotismus auf Kosten der historischen Wahrheit triumphiren könne? Namentlich bei der Betrachtung der Copie des Galilei'schen Entwurfes zeigt sich seine Voreingenommenheit für Huygens' Priorität. Sonst hätte er<sup>3)</sup> den Entwurf Galilei's nicht als Zählwerk deuten können und die Construction, die im anderen Falle einfach, klar und sehr eigenartig, wenn auch noch unvollkommen ist, in einer Weise aufgefasst, die sie ihm ausgesprochenermaassen selbst unverständlich macht. Der Ausspruch des Prinzen Leopold, den er als Bestätigung seiner Ansicht anführt, dass „Galilei geen zaak in praktyk gebragt heeft, op die wyze vervaardigt (als Huygens) gelyk te zien is uit het weinige, dat gewrocht en geschetst is geworden door zynen zoon“, womit wohl der oben erwähnte Brief, den der Prinz an Huygens schrieb, nachdem ihm dieser sein *Horologium Oscillatorium* übersandt hatte<sup>4)</sup>, gemeint ist, gewinnt eine ganz andere Deutung, wenn man ihn mit den anderen Briefen Leopold's zusammenhält. Zudem wird die Schwierigkeit, dass für das treibende Gewicht eigentlich kein Platz ist, leicht gehoben, wenn man sich das Pendel

1) Albèri, a. a. O. Suppl. p. 351. 2) A. a. O. p. 53. 3) Ebendas. p. 77.

4) van Swinden, a. a. O. p. 45, Note. Albèri, a. a. O. p. 354, wobei ich allerdings nicht verstehe, dass Huygens' Brief vom 23. Mai und die Antwort des Prinzen vom 22. Mai datirt ist.

an der verlängerten Axe angebracht oder das Gewicht durch eine Feder ersetzt denkt, wie in der That nach Viviani's Bericht das Pendel an einer Seite des zum Rahmen senkrechten Klobens angebracht war, wie im Berichte auch davon die Rede ist, dass man die Einrichtung an der Uhr mit der Feder anbringen könne. Auch müssen wir im Auge behalten, dass Galilei, der bereits blind war, den Entwurf seinem Sohn und Schüler nur beschreiben konnte, er daher für solche Fehler der Zeichnung durchaus nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Und dass der Apparat, in der angeführten Weise hergestellt, den Zweck, zu dem er construirt ist, vollständig erfüllt, beweist ein in der Tribuna di Galilei neuerdings nach dessen Entwurf hergestelltes Modell. Es ist dies dasselbe, auf dessen Vorhandensein Günther<sup>1)</sup> einen Theil seiner Behauptungen baut, indem er die ganz irrigen Voraussetzungen macht, dass dies das von Galilei ausgeführte Zählwerk von 1636 sei, dessen von Galilei selbst gegebene Beschreibung, die Günther zwei Seiten vorher in italienischer Sprache ausführlich anführt, doch so gar nicht darauf passt. „Quanto al Modello che Günther ci quanto pare ha preso per antico, perchè collocato in una delle vetrine fra gli oggetti del Galileo“, hatte auf meine Bitte um Auskunft über dasselbe Hr. Prof. Eccher in Florenz die Güte mir mitzutheilen, „esso fu costruito dietro il disegno, che Voi avete (es ist die oben erwähnte, welche in London ausgestellt war), circa 18 anni fa; e perciò non l'ho portato a Londra, nè l'ho citato. Fu costruito per mera curiosità cessando d'attenersi al disegno, per vedere se avrebbe camminato; e cammina.“<sup>2)</sup>

Warum nun Günther den doch so wichtigen Bericht Viviani's auch nicht einmal erwähnt hat, da er doch die Abhandlung Albèri's, in welcher die Stellen, welche die

1) A. a. O. p. 317.

2) Ueber den von Günther, p. 320, als Uhr Vincenzo Galilei's abgebildeten Apparat habe ich nichts in Erfahrung bringen können. Dass sie nicht von Vincenzo herrührt, ist sicher; vielleicht ist es eine ältere Uhr, an welcher später ein Pendel angebracht ist.

Pendeluhr angehen, abgedruckt sind, citirt<sup>1)</sup>, daraus freilich nur die *divinazione* Veladini's anführt, während doch der grösste Theil der Abhandlung dem erwähnten Bericht gewidmet ist, dafür einen Grund zu finden, bin ich nicht im Stande gewesen. Hätte Günther den Bericht benutzt, so hätte ihn dies nothwendig davor bewahren müssen, die von der Uhr redenden Berichte auf das Zählwerk Galilei's, oft genug nicht ohne Zwang, zu deuten und so an den Entwurf Galilei's von vornherein mit vorgefasster Meinung heranzutreten. Besonders befremdlich aber ist unter diesen Umständen der Schluss seines Buches, wo er sagt<sup>2)</sup>: „dem einzigen plausiblen Grunde, der sich für diese letztere (die historische Berechtigung der *divinazione*) anführen liesse, stehen mit allzu grossem Gewichte die sämmtlichen zeitgenössischen Quellen gegenüber, deren absolutes Stillschweigen in dieser Richtung sicherlich seinen guten Grund hat.“ Denn der Zeitgenosse Viviani redet doch laut und deutlich genug, ebenso die *Academia del Cimento* und der Prinz Leopold, deren Worte Günther einige Seiten vorher anführt. Auch enthält ja die erwähnte Abhandlung Albèri's die Stimmen der beiden Campani's für Galilei's Priorität, ja die von Huygens selbst fehlt nicht. So kommt denn auch Günther zu van Swinden's unhaltbarem Resultate, über das er in einzelnen Punkten sogar noch hinausgeht.

Die Resultate, zu denen wir gelangen, sind demnach die folgenden:

Bürgi und Treffler haben an der Erfindung der Pendeluhr nicht den geringsten Antheil. Dieselbe gehört Galilei und Huygens, die beide unabhängig voneinander darauf kamen. Da jedoch dem ersteren dieselbe 15 Jahre früher, wie dem letzteren, gelang, so ist die Pendeluhr ein Werk Galilei's.

Cassel, im März 1878.

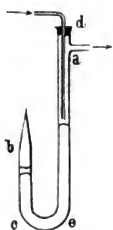
1) Günther, a. a. O. 343.

2) A. a. O. p. 344.

# XI. Ein einfacher, empfindlicher Temperaturregulator; von Dr. G. L. Andraea in Harlingen.

Zu Experimenten über die Löslichkeit von Salzen bedurfte ich eines Mittels zur Erhaltung einer constanten Temperatur. Bunsen's Regulator, wie derselbe von Reichert modificirt und verbessert worden ist, genügte mir nicht. Mehrmals änderte sich die Temperatur um  $0,5^{\circ}$ , und wenn der Gasdruck gegen den Abend sich verdoppelte, stieg dieselbe um mehr als  $1,5^{\circ}$ .

Dieses Resultat liess sich freilich erwarten, da das Schliessen der Gaszuleitungsröhre durch die Ausdehnung von Quecksilber geschehen muss, und diese, wenn man



nicht sehr grosse Massen gebrauchen will, immer eine kleine Grösse bleibt.

Ein empfindlicher und dennoch sehr einfacher Regulator ist in nebenstehender Figur abgebildet. Eine gläserne Röhre von 1,5 cm Diameter, welche an einem Ende in eine offene Spitze ausgezogen ist, wird bei *a* mit einem Seitenstück versehen, umgebogen und zum Theil mit Quecksilber gefüllt.

Ueber das Quecksilber im kurzen Schenkel bringt man ein wenig von einer flüchtigen Flüssigkeit, deren Siedepunkt ungefähr gleich ist der Temperatur, welche man erreichen will, und schmilzt den Schenkel *bc* zu. Im langen Schenkel *de* befestigt man mittelst eines Korkes ein oben umgebogenes Röhrchen, welches mit der Gasleitung in Verbindung gesetzt wird. Setzt man diesen kleinen Apparat ins Wasserbad, so dass der Schenkel *bc* ganz eingesenkt ist, so wird, sobald die Temperatur des Wassers ein wenig über den Siedepunkt der Flüssigkeit bei *b* steigt, das Quecksilber im kurzen Schenkel sinken, im langen steigen und so die Zufuhr des Gases schliessen. Um zu verhindern, dass die Flamme ganz

erlischt, kann man verschiedene bekannte Einrichtungen treffen. — Die Regulirung geschieht also nicht durch die Ausdehnung von Quecksilber, sondern durch die Aenderung der Maximaltension der flüchtigen Flüssigkeit. Da dieselbe in der Nähe des Siedepunktes einer Flüssigkeit schon sehr gross ist, ist der Regulator sehr empfindlich. Die Maximaltension des Aetherdampfes z. B. nimmt nach Regnault von  $35^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  um 146 mm zu, d. h. für  $0,1^{\circ}$  im Durchschnitt um 2,9 mm. Experimente mit Aether lehrten mich denn auch, dass die Temperatur eines Wasserbades während 5 bis 6 Stunden bis auf  $0,04^{\circ}$  constant blieb. Die kleinen stets stattfindenden Veränderungen im Gasdruck haben also auf diesen Regulator keinen merklichen Einfluss. Beim Eintreten des Abendgasdrucks jedoch, welcher ungefähr zweimal so gross war als der Druck bei Tage, stieg die Temperatur ein wenig, und zwar um  $0,04$  und  $0,05^{\circ}$ . Wenn also dieser Regulator bei genauen Experimenten, die sich auf einen Tag beschränken, gute Dienste leistet, hält er doch nicht die Temperatur Tage lang auf derselben Höhe. Auch Veränderungen im atmosphärischen Druck sind nicht ohne Einfluss; steigt z. B. die Barometerhöhe, so wird, sowie bei Erhöhung des Gasdruckes, bei  $b$  eine höhere Temperatur erforderlich sein, um das Quecksilber zu der früheren Höhe steigen zu machen. Indess ist die mittlere tägliche Aenderung der Barometerhöhe in unserer Breite nur 0,65 mm, also kleiner als die oben angegebene Veränderung der Maximaltension für  $0,1^{\circ}$ . — Verschiebt man die Gaszuleitungsröhre, so kann man die Temperatur willkürlich um Grade und Theile von Graden verändern. Als flüchtige Flüssigkeiten empfehle ich für Temperaturen unter  $110^{\circ}$  Aether, Methylalkohol, Aceton, mehrere Arten Petroleumäther, Alkohol und Wasser.

---

XII. *Ueber die electromagnetische Drehung der  
Polarisationsebene; von B. J. Goossens in  
Amersfoort (Holland).*<sup>1)</sup>

Nach Jegorof (Bullet. de St. Petersb. 1870) soll der ein Stück Faraday'schen Glases umgebende Stoff auf die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene im ersteren einen Einfluss ausüben. — Bei meinen Untersuchungen hierüber benutzte ich einen durchbohrten Electromagnet von Rühmkorff, der mit einer Tangentenbussole in den Stromkreis von 10 Bunsen'schen Elementen eingeschaltet war. Die Drehung wurde mittelst eines Duboscq'schen Saccharimeters à pénombre bestimmt. Als Lichtquelle diente ein Bunsen'scher Brenner mit einem Platinkörbchen voll Kochsalz. Zuerst wurde bei abwechselnder Stromesrichtung das Verhältniss der (doppelten) Drehungen durch Faraday'sches Glas und Wasser bestimmt, welches letztere sich in einem Trog von gleichen inneren Dimensionen, wie die des ersteren (53 mm Länge, 17 mm Höhe, 19 mm Breite) befand. Darauf wurde die Drehung in einer 100 mm langen, 33,5 mm breiten, 27 mm hohen Wassersäule bestimmt, wobei die Drehung ( $0,17^\circ$ ) durch die an den Enden befindlichen Glasplatten subtrahirt wurde; dann wurde in dieselbe die Faraday'sche Glasplatte gelegt und die Drehung wieder bestimmt. Die Drehungen waren:

I. Wasser im grossen Trog	$3^\circ 43'$	Differenz } rest. Wasser }	$2^\circ 13'$
II. „ „ kleinen Trog <sup>2)</sup>	$1^\circ 30'$		
III. Glas im grossen Trog . . . . .			$7^\circ 21'$
IV. Desgl. mit Wasser	$9^\circ 44'$	Summa	$9^\circ 34'$

Der mittlere Beobachtungsfehler beträgt  $3,4'$ .

Auch bei verschieden weiten Röhren von 80 mm Länge und 15 und 32 mm Weite zeigte sich kein Unterschied der Drehung. Das umgebende Wasser hat also keinen oder einen viel kleineren Einfluss auf die Drehung, als Jegorof behauptete.

1) Mit redactionellen Kürzungen.

Die Red.

2) Aus der Drehung des Glases berechnet.



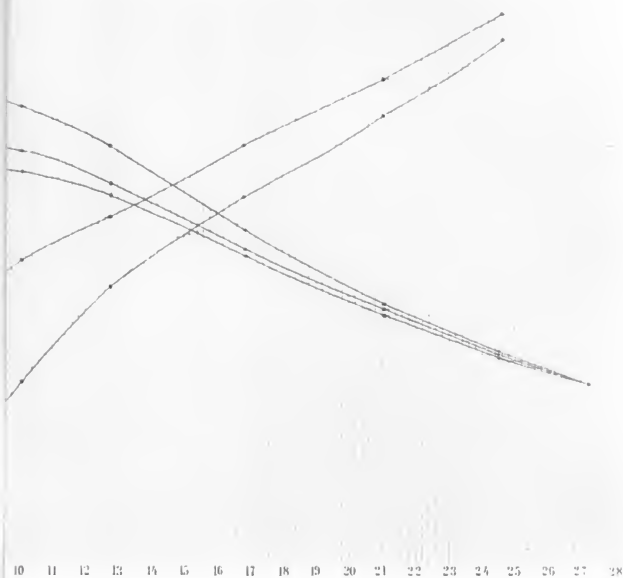


Fig. 4.

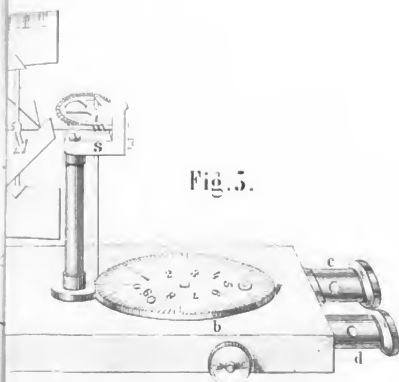


Fig. 5.



Fig. 5.

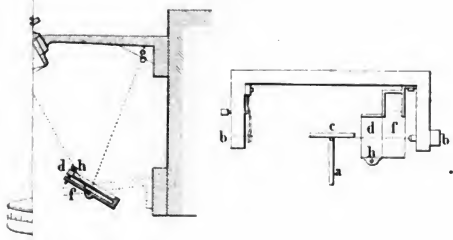


Fig. 6.

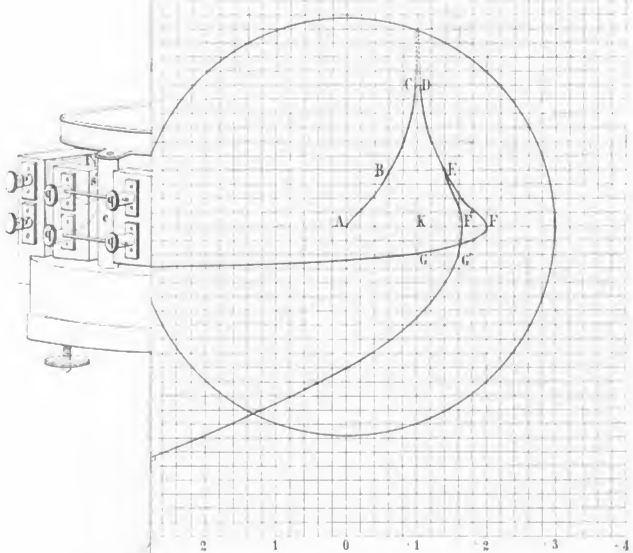


Fig. 2.

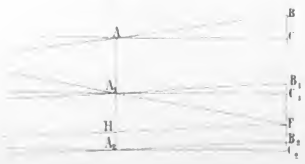






Fig. 3.



Fig. 4.

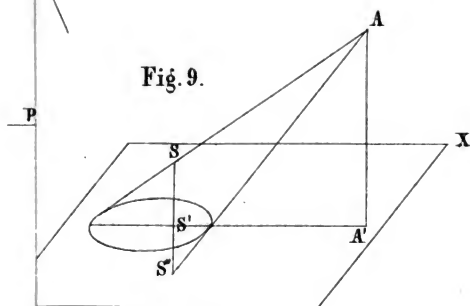


Fig. 9.

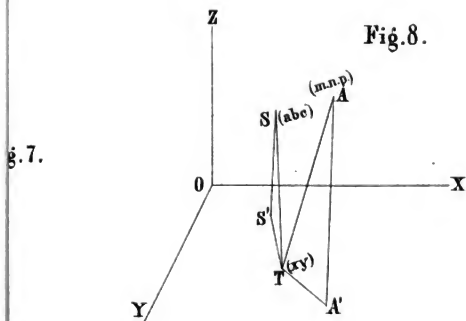


Fig. 8.

g. 7.





